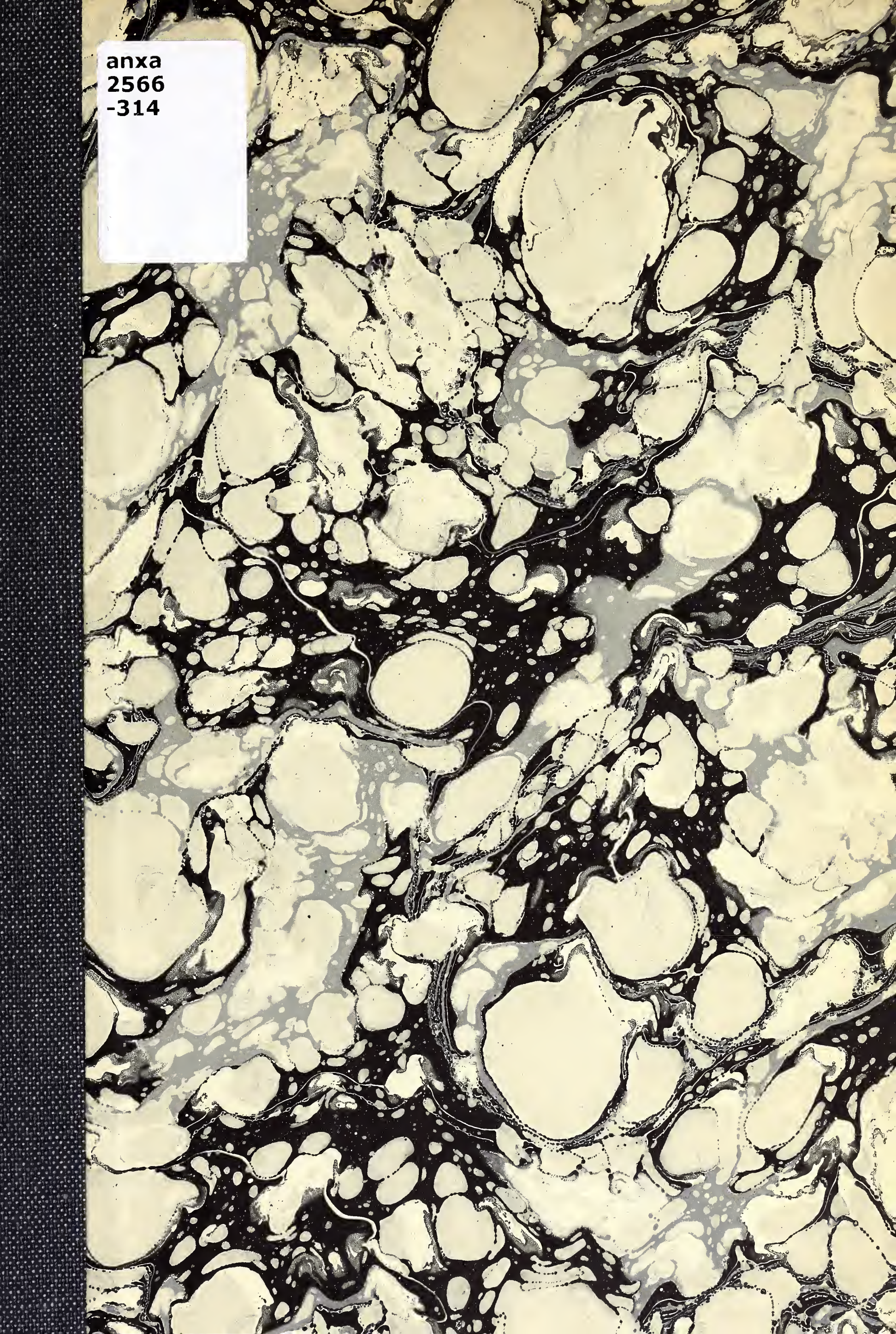

anxa
2566
-314

Photochemische Studien.

Von

R. Ed. Liesegang.

Heft I.



Leipzig,
Düsseldorf 1894.
Ed. Liesegang's Verlag.

Vorwort.

Von den chemischen und physikalischen Vorgängen, auf welche sich die practische Photographie stützt, sind sehr viele geeignet, das Interesse eines Jeden zu erwecken, der auf dem Gebiete der photographischen Chemie thätig ist. Bisher wurden diese Processe jedoch wenig beachtet und ihre Erforschung wurde nur von solchen betrieben, welche die Photochemie als Hauptfach gewählt hatten. Während sich z. B. jeder Physiker und Chemiker mit den Grundlagen der Electrochemie vertraut machen muss, kann er die Photochemie übergehen.

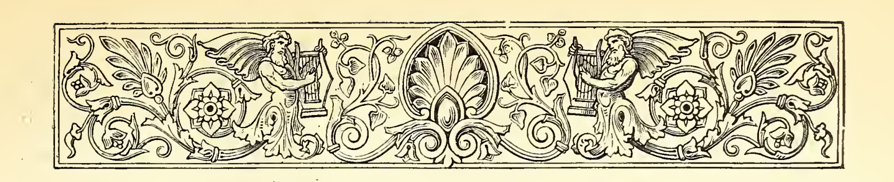
Zweck dieser „Photochemischen Studien“ ist, durch kurze Betrachtungen über die verschiedensten Gebiete der Photographie das Interesse derjenigen anzuregen, für deren Arbeiten die Kenntniss der photochemischen Processe von Nutzen sein könnte. Wir meinen damit:

1. Den Chemiker, welcher die Synthese namentlich organischer Verbindungen durch Licht practisch verwerthen, andererseits den meistens schädlichen Einfluss des Lichtes auf die analytischen Arbeiten verhindern sollte. Für letztere kann er ferner aus den Entwicklungsphänomenen neue characteristische Reactionen finden.

2. Dem Physiker wird zunächst das Verhalten des nascirenden Silbers das meiste Interesse erregen: Vorgänge, welche bei der sogen. „physikalischen Entwicklung“ practisch verwerthet werden. Eine theoretische Verarbeitung dieser Beobachtungen und Analogieschlüsse auf ähnliche Vorkommnisse auf andern Gebieten scheint Aufschlüsse geben zu können über die Nebelbildung, über die Natur der colloïdalen Metalllösungen, vielleicht sogar über das Wesen der Affinität und vieles Andere.

3. Der Botaniker vermag nur dann weiter in der Erkenntniss der Pflanzenernährung, der Kohlensäureassimilation weiter vorzudringen, wenn er mit den photochemischen Processen in der leblosen Natur vollkommen vertraut ist, und auch der

4. Der Thierphysiologe bedarf dieses Mittels, um den Sehact verstehen zu lernen.



Sind die Silbersalze lichtempfindlich?

Eine sonderbare Frage! wird jeder Photograph sagen, und sie sofort mit „Ja“ beantworten. Nicht so sonderbar wird sie erscheinen, wenn wir sie etwas genauer stellen: Ist die Zersetzung des Silbersalzes und vieler anderer Metallsalze durch das Licht ein primärer oder ein secundärer Process?

Als secundäre Photolyse fassen wir z. B. die Zersetzung des Platinsalzes in der Willis'schen und Pizzighelli'schen Platinotypie auf. Hier wird zuerst und hauptsächlich nur das Eisenoxalat durch das Licht reducirt und das Eisenoxydulsalz reducirt dann (secundär) das Kaliumplatinchlorür.

Man wird darauf hinweisen, dass beim gewöhnlichen Chlor- und Bromsilberdruck eine solche Mischung nicht vorliegt. — Wir müssen das zugeben: Eine secundäre Reduction dieser Art findet nicht statt. Was wir meinen, wird an folgendem Beispiel verständlich werden:

Belichten wir wasserhaltiges Chlorsilber, so beobachten wir einerseits einen Zerfall des Silbersalzes. Die Frage, ob Chlorür oder Metall entsteht, wollen wir unberücksichtigt lassen, da sie von geringer Bedeutung für unsere Ausführung ist. Jedenfalls wird das Silbersalz chlorärmer. Andererseits entsteht Salzsäure. Der Verlauf des Processes ist also folgender:



Demnach sind es zwei Vorgänge, nicht einer, welche das Licht einleitet. Wir wissen nun, dass Chlorwasser bei der Belichtung Salzsäure bildet. Das Chlor erlangt, wie die heutige chemische Theorie sagt, im Lichte mehr Affinität zum Wasserstoff, auch wenn dieser mit Sauerstoff (zu Wasser) oder mit Kohlenstoff (zu Kohlenwasserstoffen) verbunden ist.

Berücksichtigt man das letztere, so kann man den Process auch folgendermassen auffassen: das Chlor, obgleich es an das Silberatom gebunden ist, hat dadurch seine Eigenthümlichkeit nicht verloren, vom Lichte eine grössere Affinität zum Wasserstoff zu empfangen. Die Photosynthese, der Aufbau des Chlorwasserstoffs durch das Licht, kann also als primärer Process angesehen werden. Die Photolyse wäre dann secundär, und wir brauchten dem Silbersalze an sich keine Empfindlichkeit für den Lichtstrahl zuzuschreiben. Versuche an dem wirklich (physikalisch und chemisch) reinen Chlorsilber, d. h. solchem, welches weder Wasser, noch organische Stoffe, noch andere Silbersalze enthält, haben gezeigt, dass es sich — wenigstens bei der bis jetzt angewandten Lichtintensität — nicht zersetze.

Ich sagte nur, „man kann" den Vorgang in dieser Weise auffassen, nicht: „man muss." Die Theorie sollte aber absichtlich zuerst etwas einseitig durchgeführt werden, um ihre Verschiedenheit von der ebenso einseitigen älteren Anschauung mehr hervortreten zu lassen.

Ferridoxalat zerfällt im Lichte nach der Gleichung: $Fe_2 (C_2 O_4)_3 = 2 Fe (C_2 O_4) + 2 C O_2$. Das Kalium-Doppelsalz nach der Gleichung: $Fe_2 (C_2 O_4)_6 . K_6 = 2 Fe C_2 O_4 + 3 K_2 C_2 O_4 + 2 C O_2$. (Eder). Die Reduction des Eisensalzes kann als eine Wirkung der durch das Licht bewirkten Verbrennung der Oxalsäure aufgefasst werden: eines Processes, welcher auch bei Abwesenheit des Eisensalzes eintreten würde.

Ohne den Thatsachen viel Beweiskraft für unsere Hypothese zuzuschreiben, wollen wir doch auf einige Veränderungen, welche die gebräuchlichsten Bindemittel im Lichte eingehen, hindeuten:

Die im Dunkeln langsame, freiwillige Zersetzung der Schiessbaumwolle vollzieht sich im Lichte viel rascher. Im Sonnenlichte bildet sich eine dunkelgelbe, im Wasser völlig lösliche und mit Alkalien Ammoniak entwickelnde Masse. (Blondeau, C. R. LX, p. 128 [1864].) Divers (1863) beobachtete ähnliches beim Pyroxylin, und auch von Andern (vgl. Phot. Arch. 1865 p. 247) wurde Analoges bestätigt. Selbst dem scheinbar inactiven Collodion dürfen wir also die oben angedeutete Function nicht a priori absprechen. — Stärke-

kleister wird nach Niépce de St. Victor und Corvisart (C. R. IL, p. 368) im Sonnenlichte zunächst in eine dem Inulin ähnliche Substanz, dann in Dextrin und Zucker umgewandelt, während das im Dunkeln nicht geschieht. — Monnier (Bull. soc. chim. 2. XI. p. 470) deutet auf eine Umwandlung des Eiweisses im Lichte hin. Die Phot. News 1879 p. 361, wo das Gelbwerden von (ungesilbertem) Albuminpapier bei längerer Belichtung besprochen wird, führen dies auf den Schwefelgehalt des Eiweisses zurück. — Die Lichtempfindlichkeit des Papiers ist so oft behandelt worden, dass wir hier nur darauf aufmerksam zu machen brauchen.

Ein Zusatz von solchen Substanzen zu den Silberhaloïdemulsionen, welche sich im Lichte besonders leicht oxydiren, muss nach dem Vorigen die Lichtempfindlichkeit dieser Präparate erhöhen. In dieser Weise wirken z. B. bei der orthochromatischen Photographie die Pigmente. Je stärker lichtempfindlich letztere sind, desto wirksamer sind sie. Man vergleiche nur die Wirkung des lichtechten Phenylblau's und des unechten Cyanins. Nebenbei functioniren diese Pigmente auch noch als rein „optische Sensibilisatoren", wie ein vor der Platte befindliches farbiges Glas. —

Halten wir die ältere und die neue Anschauung noch einmal nebeneinander:

I	Abstossung: Anziehung:	Ag Cl	H O H	Cl Ag
II	Abstossung: Anziehung:	Ag Cl	H O H	Cl Ag

so verlegt I die Wirkung des Lichtes in eine Abstossung des Lichtes zwischen Ag und Cl; II dagegen in eine Anziehung zwischen Cl und H.

Wie wir gleich zu Anfang betont haben, ist letztere ebenso einseitig wie erstere. Denn umgekehrt tritt die Oxydation der organischen Substanzen im Lichte besonders leicht dann ein, wenn reducirbare Metall- oder organische Verbindungen zugegen sind.

So bewirken Spuren von Eisenoxydsalzen die Oxydation der Aepfel-, Wein- und Citronensäure zu Kohlensäure bei der Belichtung (de Vries, Rec. trav. chim. Pays-Bas III p. 365), während die Verbrennung der reinen Säuren kaum merk-

lich ist. Es wäre ferner kein verwegenes Unternehmen, wenn man die Kohlensäurereduction durch die Pflanzen als eine Folge der Photolyse der hierbei so nothwendigen Eisen. salze darzustellen versuchte.

Studiren wir diese Vorgänge aber genauer, so werden wir finden, dass die Lichtoxydationen auch die Reduction von solchen Verbindungen zur Folge haben können, welche wir bisher nicht zu den Photolyten rechnen konnten. „Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen“, sagt Eder (Phot. Arch. 1880 p. 231) „können sehr lichtempfindlich sein, ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen, wenn nur der eine austretende Bestandtheil mit einem andern beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag.“ Characteristische Beobachtungen, welche das bestätigen, haben u. A. unabhängig von einander Ciamician und Klinger (1886) gemacht. Setzten sie reducirbare Körper, gelöst in oxydirbaren Lösemitteln, der Einwirkung des Lichtes aus, so erfuhr der gelöste Körper eine Reduction, das Lösemittel eine Oxydation. Die Chinone sind bekanntlich Abkömmlinge der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche im Molekül zwei Sauerstoffe enthalten und bei Einwirkung von Reductionsmitteln unter Fixirung von zwei Wasserstoffatomen leicht in Hydrochinone übergehen. Diese Umwandlung vollzog sich nun auch, wenn sie in sonst ganz indifferenten Lösemitteln belichtet wurden. Ciamician wandte Alkohol, Klinger wasserhaltigen Aether an. In beiden Fällen entsteht als Oxydationsproduct des Lösemittels Aldehyd. Im ersteren Falle

$$C_2 H_6 O = H_2 + C_2 H_4 O$$

wird das H_2 vom Chinon aufgenommen. Im zweiten Falle wirkt durch die Wasserzersetzung

$$H_2 O = H_2 + O$$

das H_2 reducirend auf das Chinon, und O oxydirend auf den Aether.

Zur Erklärung aller dieser Vorgänge ist eine Berücksichtigung der Photolyse ebenso wichtig wie diejenige der Photosynthese.

Trotzdem wäre es falsch, überall da zwei primäre Wirkungen des Lichtes annehmen zu wollen, wo wir be-

obachten, dass sich zwei complementäre Reactionen unterstützen. Speciell für wasserhaltiges Chlorsilber ist eine solche Annahme allerdings berechtigt:

III	Abstossung: Anziehung:	Ag Cl	H O H	Cl Ag

Hier kann man voraussetzen, dass das Licht gleichzeitig primär einen Zerfall des Chlorsilbermoleküls und einen Aufbau der Chlorwasserstoffsäure bewirkt. Es ist jedoch nicht nöthig, die zweite Lichtwirkung anzunehmen, wenn das Chlorsilber in Berührung mit einem solchen Körper ist, der auch bei Abwesenheit des Lichtes eine solche Affinität zum Chlor besitzt, dass er sich damit verbindet. Ein solcher exothermischer Process muss dann analog der Photosynthese wirken. Ich erinnere an das Verhalten einiger Jodsalze (KJ, NaJ, PbJ) zum Lichte in Berührung mit Stärkekleister. Die Bildung der Jodstärke kann keine primäre Wirkung des Lichtes sein; denn Jodstärke wird durch das Licht unter Bildung von Jodwasserstoff zersetzt.

Zum Schlusse sei noch auf eine (IV) Theorie hingewiesen, welche zwar unwahrscheinlich, aber im Zusammenhang mit den zuletzt entwickelten doch existenzberechtigt ist. Nämlich die, dass es eine primäre Wirkung des Lichtes wäre, das Wasser zu zerlegen.

Schon einmal ist der Versuch gemacht worden, alle photochemischen Reactionen auf eine Lichtempfindlichkeit des Wassers zurückzuführen. Aber diese — zwar einseitige, jedoch sehr consequent durchgeführte — Theorie, welche A. Müller („Die chemischen Wirkungen des Lichtes auf Wasser.“ Zürich 1876) aufstellte, blieb von den Photochemikern ganz unbeachtet.

Nähmen wir die Theorie an:

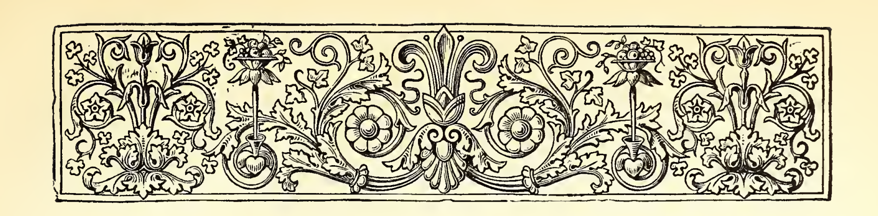
IV	Abstossung: Anziehung:	Ag Cl	H O H	Ag Cl

so würde uns verständlich werden, weshalb ein ganz trockenes Gemisch von Chlor und Wasserstoff selbst im stärksten Lichte keine Salzsäure bildet, während dies bei Spuren von Wasser sofort eintritt. Aber dies wird uns auch klar, wenn wir sehen, dass niemals zwei vollkommen reine Präparate auf

einander wirken, dass überhaupt bei jeder chemischen Reaction (nicht allein bei der photochemischen) die Gegenwart eines dritten Körpers nothwendig ist, dem der heutige Chemiker die noch undefinirte Kraft der „Contactwirkung“ zuschreibt.

Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass eine directe Zersetzung des Wassers durch das Licht sich zu der ebenso primären Photolyse des Silbersalzes und der Photosynthese des Chlorwasserstoffs gesellte; dass also die Wirkung des Lichtes auf feuchtes Chlorsilber sich aus drei verschiedenen Processen zusammensetze, von denen jeder nur dann eintritt, wenn einer der andern oder diese beide gleichzeitig zu Stande kommen.





Lichtgerbung.

Für den Kohledruck, Lichtdruck und einige andere photographische Verfahren wäre es von Interesse, andere Verbindungen kennen zu lernen, welche ähnlich wie die Bichromate, Gelatine, Gummi usw., bei der Belichtung unlöslich machen. Letztere, welche bisher ausschliesslich zu diesem Zweck verwandt werden, sind allerdings genügend empfindlich; nur kann die Bichromat-Gelatine vorläufig nicht haltbar hergestellt werden: sie wird schon nach kurzem Lagern im Dunkeln unlöslich.

Molybdänsaures Ammon gerbt weder im Dunkeln noch im Lichte. Auch die früher beschriebenen (Ph. Arch. 1893, p. 193) Mischungen desselben mit andern Salzen thun das nicht, mit Ausnahme der Bichromate.

Wolframsaures Natron oder das Salz in Verbindung mit organischen Säuren zeigt keine Lichtgerbung. Die Mischung des wolframsauren Natrons mit Rhodanammon und Gummi arab. wird an den belichteten Stellen unlöslich, während die unbelichteten Stellen löslich sind.

Eine Mischung von übermangansaurem Kali und Zinnbromür gerbt Gelatine bei der Belichtung ziemlich kräftig. Eine Farbenveränderung tritt dabei nicht ein. Das übermangansaure Kali allein oder in Verbindung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Natron hat diese Eigenschaft nicht.

Die Biwolframate und Bivanadate, welche den Bichromaten entsprechen würden, habe ich noch nicht untersucht. Uebrigens sind diese Verbindungen bedeutend theurer als die Bichromate.

Viele Eisenoxydsalze gerben bekanntlich im Dunkeln, während im Lichte durch Bildung der Oxydulsalze Entger-

bung eintritt. Es ist das nicht nur dann der Fall, wenn das Oxydulsalz zerfliesslich ist, wie das Chlorür, sondern auch das oxalsaure Eisenoxydul und andere unlösliche Eisenoxydulsalze machen die Gelatine weniger unlöslich, als die entsprechenden Oxyde.

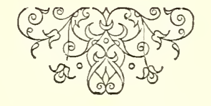
Einige organische Uranylsalze gerben Gelatine im Dunkeln. Bei Belichtung wird dieselbe wieder löslicher. Der Process hat jedoch keine Vorzüge vor dem mit Eisenoxydsalzen.

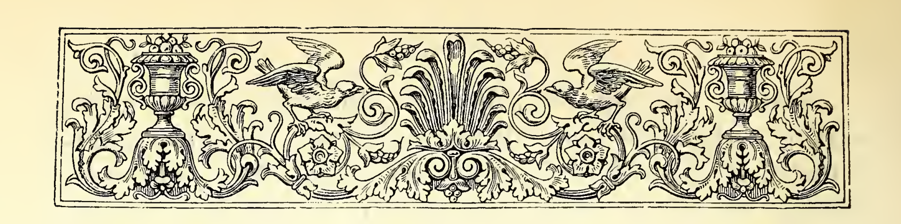
Quecksilbersalze gerben im Licht nicht stärker als im Dunkeln. Auch bei Blei- und Kupfersalzen habe ich keine Lichtgerbung beobachtet.

Um eine Uebertragung des Kohledrucks zu vermeiden, ohne durch das Papier zu copiren, machte ich folgende Versuche: Zeichenpapier wurde mit doppeltchromsaurem Kali sensibilirt und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet, bis ein dunkelbraunes Positiv vorhanden war. Dies wurde dann mit einer Mischung von Gummi arab. und Tusche überstrichen. Ich vermuthete, dass der Gummi durch das an den vorher belichteten Stellen entstandene chromsaure Chromoxyd unlöslich gemacht würde. Dies war jedoch nicht der Fall. — Auch ein Zinnbromürbild liess sich nicht mit Gummi-Bichromatlösung entwickeln, obgleich das Zinnoxydulsalz das Bichromat leicht reducirt. Wahrscheinlich wirkt in letzterem Fall die entgerbende Kraft des Zinnsalzes stärker, als die gerbende des reducirten Chromats.

Es ist nur ein Körper bekannt, von dem ich erwarte, dass er in einigen Fällen an Stelle der Bichromate treten wird: das Bromsilber. Da die Belichtungszeit nach den Angaben, welche wir früher (Ph. Arch. 1892, p. 294) zusammengestellt haben, nicht grösser zu sein braucht, als bei den gewöhnlichen photographischen Aufnahmen auf Trockenplatten, wäre die Verwendung namentlich an dunkeln Tagen von bedeutendem Vortheil. Ausserdem ist das Präparat bekanntlich vollkommen haltbar. Es wäre jedoch eine andere Zusammensetzung der Bromsilbergelatine nöthig, da sich auf derjenigen, welche zur Erzeugung von Negativen geeignet ist, das Relief nicht hinreichend ausbilden kann. Namentlich muss der Gelatinegehalt steigen und es darf kein Alaunzusatz vorhanden sein.

Gelatine vermag 30 % Brom aufzunehmen und bildet damit einen bräunlichen, unlöslichen Körper. (Knopp, Chem. Centralbl. 1879). Hierauf konnte eine Erklärung der Lichtgerbung der Bromsilbergelatineplatte begründet werden. Jedoch wird nach Hardwich (Manual d. photogr. Chemie, 1863, p. 23) auch solche Gelatine bei der Belichtung unlöslich in heissem Wasser, welche nur mit Silbernitrat gesättigt worden war. Belichtetes Silberalbuminat löst sich nach demselben nicht mehr in Fixirnatron, während unbelichtetes dies thut.





Negativverstärkung durch Wärme.

Wird ein noch nasses, fertiges Bromsilbergelatine-Negativ am Ofen stark erwärmt, so schmilzt die Gelatine. War es aber einmal vollkommen getrocknet und dann von neuem mit Wasser angefeuchtet worden, so kann ein mit Pyrogallol entwickeltes Bild sehr stark erhitzt werden, ohne dass die Gelatine Neigung zum Schmelzen zeigt.

Nach dem Trocknen eines solchen, fast zum Schmelzpunkt erhitzten Negativs, zeigt dasselbe sich fast doppelt so kräftig wie vorher. Die hellen Stellen sind fast glasklar geworden und die dunkeln haben sich verstärkt. Gleichzeitig entstand ein sehr kräftiges Relief, welches sich auch nach dem Trocknen vollkommen erhielt. Im trocknen wie im feuchten Zustand lagen die dunkeln Theile hoch.

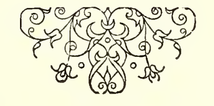
Diese „mechanische Verstärkungsmethode“ ist in theoretischer Beziehung sehr interessant, weil durch die Combination zweier bekannter Phänomen zweierlei passirt, was den früheren Anschauungen scheinbar widerspricht.

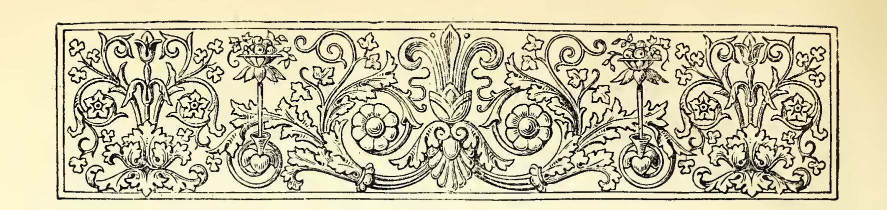
Wie kann das Bild so viel intensiver werden, ohne dass wir nur die geringste Menge einer neuen färbenden Substanz in die Schicht brachten?

Der Umstand, dass das Bild nach der Erwärmung ein bedeutend stärkeres Korn zeigt, als vorher, berechtigt uns zu der Annahme, dass hier mehrere Silbermoleküle zu einem grösseren Complex zusammengetreten sind. Dazu muss allerdings noch angenommen werden, dass die kleinere Anzahl von grossen Molekülcomplexen stärker das Licht absorbirt, als die grössere Anzahl von kleinen Molekülen. Dies widerspricht jedoch nicht den optischen Erfahrungen.

Also auch eine Emulsion mit metallischem Silber kann „reifen", ähnlich wie die Bromsilberemulsion.

Uebrigens hat schon Bain im Jahre 1890 angegeben, dass ein in der Wärme rasch getrocknetes Negativ dichter ist, als ein bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes. (Americ. Annual of. Phot. 1890, p. 92). Auf das Autotyp-Verfahren von Sutton, bei welchem die hierbei eintretende starke Reliefbildung benutzt wird, haben wir schon früher (Phot. Arch. 1891, p. 134) hingewiesen.





Zur Theorie der chemischen Entwicklung.

Die heutige Erklärung der chemischen Entwicklung eines Bromsilbergelatinenegativs lautet: das Silberbromid wird vom Lichte zu Bromür reducirt. Der chemische Entwickler reducirt das Bromür zu Metall.

Vergleichen wir diese Theorie mit einer andern, welche eben so allgemein in der Photochemie angenommen ist, so tritt uns ein Widerspruch entgegen. Bringen wir Silberchlorür in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so zerfällt zunächst das Chlorür in Chlorid und Metall. Ersteres löst sich im Fixirnatron nach der Gleichung $2\,Ag\,Cl + 3\,Na_2\,S_2\,O_3 = Ag_2\,Na_4\,(S_2O_3)_3 + 2\,Na\,Cl$; letzteres bleibt aber in der Schicht zurück. Ebenso verhält sich das Silberbromür.

Ziehen wir die Consequenzen aus beiden Anschauungen, so müssen beim blossen Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron von 10 belichteten Bromsilbermolekülen 5 Atome metallischen Silbers in der Schicht zurückbleiben. Beim Entwickeln würde der ganze Silbergehalt übrig bleiben, also 10 Atome.

Das nur fixirte, kurz belichtete Bromsilberbild müsste halb so intensiv sein, wie das entwickelte. Dies widerspricht der Erfahrung. Eine der beiden Theorien muss demnach der Wirklichkeit nicht ganz entsprechen.

Dass der Entwickler allein durch Reduction des Silbersalzes die Bildentstehung bewirkt, und nicht etwa durch eine physikalische Pigmentverstärkung, ergibt sich schon aus der Betrachtung, dass auch solche Substanzen zu entwickeln vermögen, welche keine Chromogene sind (z. B. Eisenoxalat, Hydroxylamin). Andererseits belehrt uns der Umstand, dass solche Bromsilberplatten, welche direct nach

der Belichtung fixirt wurden, sich noch durch nascirendes Silber verstärken lassen, dass beim Fixiren ein Zerfall des Bromürs in Metall und Bromid stattgefunden haben muss.

Die einzige Frage, welche zu einer Lösung noch anzuregen vermag, ist die: Sind es allein die belichteten AgBr-Moleküle, welche vom Entwickler reducirt werden?

Dass eine vollkommen unbelichtete Bromsilberplatte sich im Entwickler nicht schwärzt, ist bekannt. Der organische Entwickler allein vermag also unbelichtetes Bromsilber nicht zu reduciren. Setzen wir aber andererseits die Hervorrufung zu lange fort, so tritt eine sogen. „chemische Verschleierung“ des Bildes ein; d. h. an allen Theilen der Platte, auch an den unbelichteten findet eine Reduction statt.

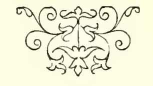
Eine Erklärung, welche beide Thatsachen berücksichtigt, kann nur die sein, dass der Entwickler unbelichtetes Bromsilber zu zersetzen vermag, wenn es in Berührung mit metallischem Silber kommt. Dass dies der Fall ist, beweist der Eder'sche Versuch, wobei sich auf einer unbelichteten Bromsilberplatte, welche in Kalium-Ferrooxalatlösung lag, das Bromsilber an jenen Stellen reducirt wurde, welche mit einem reinen Silberdraht berührt wurden. Abney hatte schon früher beobachtet, dass sich das fertige metallische Silberbild beim Behandeln mit einem Entwickler durch blosse Berührung auf eine darüber ausgebreitete Bromsilberschicht übertragen könne.

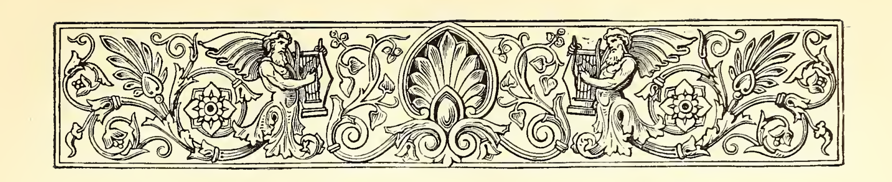
Wie aber wirkt hier das metallische Silber? — Eder hatte das oben erwähnte Experiment und einige ähnliche (vgl. Hdb. III. p. 92) angestellt, um zu beweisen, dass bei der chemischen Entwicklung galvanische Processe eine grosse Rolle spielten. Obgleich später Minchin und Waterhouse unter geeigneten Umständen electrische mit theilweise belichteten, theilweise unbelichteten Trockenplatten erhalten konnten, glauben wir doch, dass die folgende Erklärung wahrscheinlicher ist:

In der Dicke der Schicht liegen hintereinander die Bromsilbermoleküle a, b, c, d. Ersteres wird durch das Licht zu Bromür reducirt, während wir von den folgenden annehmen wollen, dass sie von dem zu schwachen Licht

nicht verändert worden seien. Der Entwickler reducirt Molekül a zuerst vollkommen zu Metall. Nehmen wir nun an, dass sich das nascirende Metall mit dem benachbarten Molekül b zu einem Molekül Silberbromür verbinde, so können wir uns das fermentartige Fortschreiten der Reduction erklären. Der Entwickler wirkt nämlich auf das neugebildete Bromürmolekül, ein Theil des hierbei resultirenden Metalls vereinigt sich mit dem benachbarten Molekül c zu Bromür, usw.

Nach der Belichtung:	AgBrAg — AgBr — AgBr — AgBr
Beginn der Entwicklung:	Ag — AgBrAg — AgBr — AgBr
2tes Stadium „	Ag — Ag — AgBrAg — AgBr
3tes Stadium „	Ag — Ag — Ag — AgBrAg usw.





Lichtempfindliche Nickelsalze.

Das dem Nickel bekanntlich sehr nahe verwandte Kobalt zeigte nach den Versuchen von Lumière hervorragende photochemische Eigenschaften. Die Frage liegt nahe, ob die analogen Nickeloxydsalze sich ebenso verhalten.

Die Literatur dieser Frage ist nur sehr spärlich. Hunt berichtet 1854 in seinen „Researches on Light" (p. 182): Auf Papier nehmen die Salze dieses Metalls bei der Belichtung allmälig einen hellbraunen Ton an, sodass man ganz gute Bilder damit erhalten kann. Nickeloxyd, welches auf Papier dadurch gebildet wurde, dass man es zuerst mit Nickelnitrat, dann mit Ammoniak tränkte,*) schwärzt sich am Lichte sehr rasch. Eine nachfolgende Behandlung mit Silbernitrat bewirkt noch eine bedeutende Schwärzung der belichteten Theile. Diese Veränderung findet nur unter dem Einflusse der am meisten brechbaren Strahlen statt; selbst eine verlängerte Einwirkung der andern Strahlen hat keinen Einfluss.

Eine physikalische Veränderung durch Belichtung beobachtete zuerst Mitscherlich (Pogg. Ann. VI, p. 19): Schwefelsaures Nickeloxydul von der Zusammensetzung $Ni\,SO_4 . 7\,H_2O$, welches rhombisch crystallisirt, verwandelt sich im Sonnenlichte unter Beibehaltung der äusseren Form in ein (nach Marignac: bläuliches) Aggregat von Quadratoktaedern. Es verliert dabei ein Molekül Wasser (Phillips u. Cooper, Pogg. Ann. VI, p. 194, 198). Auch in verschlossenen Röhren erleidet das Salz diese Veränderung, indem sich Wassertropfen im Rohr absetzen und das vorher trockne Salz sich mit Wasser getränkt zeigt (Marignac).

---

*) Der Ammoniak darf nur so lange einwirken, bis alles Oxyd niedergeschlagen ist, nicht aber, bis es wieder gelöst ist. In letzterem Falle würde man ein ganz unempfindliches Präparat erhalten.

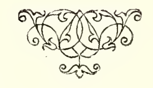
Nickelacetatlösung setzte im Sonnenlichte nach einigen Tagen dicke Crystallschichten ab, während die Lösung, welche im Dunkeln gestanden hatte, auch nach einigen Wochen noch nicht getrübt war.

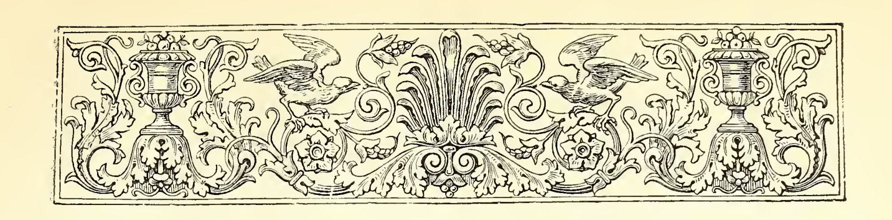
Eine Lösung von Nickeloxalat in oxalsaurem Kali auf Zeichenpapier veränderte sich am Lichte nicht sichtbar. Bei Gegenwart von organischen Säuren, z. B. Milch- oder Citronensäure, trat aber schwache Bräunung ein.

Auffällig ist die hohe Lichtempfindlichkeit einer Lösung von Nickeloxalat in oxalsaurem Kali, welche mit Quecksilbernitrat gemischt, auf Zeichenpapier gebracht wurde. Die vorher farblose Schicht schwärzt sich rasch. Im Dunkeln findet auch nach mehreren Monaten keine Zersetzung statt. Quecksilbernitrat allein verändert sich in der angegebenen Zeit nicht sichtbar. Die Oxalate der Alkalien haben nicht diese sensibilisirende Wirkung des Nickeldoppelsalzes auf Quecksilbernitrat. Die bei einer Mischung von Kaliumferridoxalat und dem Quecksilbersalz beobachtete Schwärzung ist nicht intensiver als die oben beschriebene, jedoch ist bei dieser der Grund hellgelb gefärbt. Oxalsäure, Ameisensäure und andere organische Säuren zerstören die Empfindlichkeit des Nickel-Quecksilber-Papiers.

Ueber die Empfindlichkeit einiger organischer Nickelverbindungen bei Gegenwart von Zinnoxydulsalzen haben wir schon früher (Ph. Arch. 93, p. 266) berichtet.

Die grüne Mischung von Nickelacetat und Rhodanammon auf geleimtem Papier wird durch Belichtung dunkler graugrün.





Entwickler für Eisenoxalat-Bilder.

Oxalsaures Eisenoxyd und sein Kalium-Doppelsalz werden auf Papier bei der Belichtung rasch zu oxalsaurem Eisenoxydul reducirt. Die Farbenveränderung ist jedoch nicht genügend zur directen Erzeugung eines Bildes. Es ist also eine Entwicklung nothwendig.

Salzsaures Paramidophenol eignet sich vorzüglich zum Entwickeln des ungewaschenen Eisenoxalatpapiers. In der reinen wässrigen Lösung dieses Tintenbilders entsteht aus dem unter einem Diapositiv erhaltenen gelben Negativ rasch ein kräftig lila gefärbtes Positiv auf gelbem Grunde. Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure lässt sich der Grund rein weiss erhalten, ohne dass das neue Pigment darunter leidet. Orthoamidophenol entwickelt mehr braun.

Bei diesem, wie bei allen Tintenprocessen ist darauf zu achten, dass der Entwickler in genügender Dicke das Papier bedeckt, da die event. mit der Luft in Berührung kommenden Theile im feuchten Zustande rasch zum Oxydsalz oxydirt werden, wodurch eine Verschleierung (Lilafärbung) eintritt.

Hydrochinon vermag das Bild nicht zu entwickeln. Metol färbt das Oxydulsalz etwas stärker graubraun als das Oxydsalz. Kräftige Bilder lassen sich nicht damit erhalten.

Lässt man aber eine Hydrochinonlösung auf dem Papier auftrocknen, so bildet sich bei Luftzutritt das blaugraue Oxydationsproduct des Hydrochinons. Dies ist erheblich intensiver an den belichteten als an den unbelichteten Stellen. (Eine Tintenbildung findet, wie erwähnt, nicht statt). Resorcin wirkt ähnlich, nur ist die Färbung mehr braun.

Merkwürdigerweise verhielt sich das Kaliumferridoxalat als Photolit bei diesen Tintenprocessen ganz anders als das einfache Salz: Bei der Behandlung mit salzsaurem Paramidophenol werden die belichteten Stellen viel kräftiger gefärbt als die unbelichteten. Ebenso erhält man mit Orthoamidophenol unter einem Negativ ein gelbes Positiv auf weissem Grunde. Beim Behandeln mit Gallussäure sind bei Eisenoxalat- und Eisenchloridbildern die unbelichteten Theile kräftiger gefärbt als die belichteten. Beim Kaliumferridoxalatbilde ist das Umgekehrte der Fall. Gewöhnlich liefern aber letztere bei den verschiedenen Tintenprocessen viel weniger intensive Abdrücke, als die mit dem reinen Eisenoxalat hergestellten.

Auf das Verhalten der Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze zu einigen Edelmetallsalzen begründen sich zwar schon verschiedene practische Verfahren. Trotzdem konnte eine vergleichende Untersuchung noch neue Gesichtspunkte bieten: Entwickelt man mit Silbernitrat, so wird das rein schwarze Kaliumferridoxalat-Bild intensiver als das rothbraune Ferridoxalatbild. Die Nuance des Kaliumferridcitrat-Bildes steht zwischen beiden.

Als Nachtrag zu unserm Bericht über die Entwickler für Eisenchloridbilder sei erwähnt, dass Eisenchlorür das Silbernitrat nicht zu reduciren vermag, wohl aber das Goldchlorid. Die unbelichteten Stellen färben sich dabei in beiden Fällen intensiver gelb.

Das Entwicklungsverfahren mit gelbem Blutlaugensalz ist namentlich bei Kaliumferridcitrat-Papier von Bedeutung. Die unbelichteten Stellen bleiben vollkommen rein weiss, die belichteten werden intensiv blau. Der belichtete Theil des Ferridoxalatpapiers ist dagegen schwach blaugrau gefärbt; der unbelichtete sehr intensiv blau.

Salzsaures Naphtylamin färbt das unbelichtete Eisenoxalatpapier langsam intensiv graublau. Der belichtete Theil gibt keine Farbenreaction.

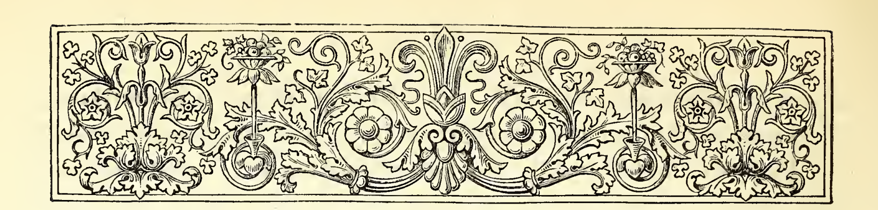
Fluoresceïn färbt bei demselben Papier die unbelichteten Stellen sehr rasch und intensiv braunschwarz. Die belichteten bleiben hellgelb.

Molybdänsaures Ammon färbt die belichteten Theile des Ferridoxalatpapiers blau, und zwar besonders dann, wenn

es etwas angesäuert wurde. Es erleidet dieselbe Zersetzung, als wenn es selber der Photolyse unterworfen worden wäre.

Ebenso verhält sich als Entwickler auch Kaliumbichromat. Das mit Ferridoxalat oder mit dessen Kaliumdoppelsalz oder mit einer Mischung von Ferridoxalat und Oxalsäure präparirte Papier reducirt dieses Salz an seinen belichteten Stellen zu chromsaurem Chromoxyd. Während bei diesen Papieren der unbelichtete Theil ungefärbt bleibt, wird derselbe beim Eisenchloridbilde schwarz. Die belichteten Theile sind bei letzteren intensiver roth gefärbt, als bei den andern Papieren.





Electrolyse und Photolyse.

I. Dissociationstheorie der Photolyse. Selbst in der Physik hat der Specialismus so überhand genommen, dass kaum Einer daran denkt, die auf dem einen Gebiet gewonnenen Anschauungen auf ein verwandtes Gebiet zu übertragen. So kommt es, dass die Wissenschaft auf dem einen Gebiet rasch vorwärtsschreitend, auf dem andern zurückbleiben kann.

Die Electrochemie, obgleich nicht viel älter als die Radiochemie, ist genauer studirt, als letztere. Die electrolytischen und electrosynthetischen Erscheinungen, d. h. die Zerlegung und der Aufbau chemischer Verbindungen durch den galvanischen Strom lassen sich schon grösstentheils auf dem Papier im Voraus berechnen, während wir betreffs der Lichtwirkung noch immer Versuche anstellen müssen. Und doch werden sich die letzteren bei eingehendem Studium nicht als complicirter erweisen.

Die experimentellen und theoretischen Arbeiten auf beiden Gebieten sollten Hand in Hand gehen. Auf einige Analogieschlüsse sei vorläufig nur hingewiesen:

Angeregt durch die moderne Dissociationstheorie der Lösung, haben einige Physiker vor Kurzem die sehr wahrscheinliche Theorie aufgestellt, dass der galvanische Strom überhaupt keine eigentlich chemische Arbeit zu leisten vermöge: dass vielmehr der Electrolyt schon vorher durch das Lösemittel in seine Jonen gespalten sei. Nur eine Entladung der Jonen von ihrer Electricität veranlasse der Strom. Wirkliche chemische Processe wären nur secundäre Phänomene. — Andererseits weiss der Photochemiker, dass die Feuchtig-

keit eine sehr grosse Rolle bei den Lichtwirkungen spielt: Die meisten Photolyte sind im ganz trockenen Zustande unempfindlich. Sollte hier die Flüssigkeit nicht vielleicht eine gleiche Rolle spielen, wie bei der Electrolyse?

Wanderung der Jonen, verglichen mit der Bewegung von Kampfer usw. entgegen der Richtung des Lichtstrahls. (vgl. Phot. Arch. 1890, p. 372).

II. Radiodynamik: Die characteristischen Bewegungen eines Quecksilbertropfens in der Lösung eines Electrolyten bei Durchleitung eines electrischen Stromes wurden oft mit Lebenserscheinungen verglichen. Später, als man fand, dass sie durch eine Veränderung der Oberflächenspannung hervorgerufen werden, legte man keinen Werth mehr auf diese Analogie. Angeregt durch Arbeiten von Quinke hat Verworn jedoch auch die Bewegungen der niederen Organismen auf solche Veränderungen der Oberflächenspannung zurückgeführt, wodurch das Verhalten des Quecksilbertropfens erneutes Interesse erweckt hat.

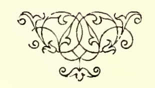
Ich versuchte nun, den Quecksilbertropfen statt durch den electrischen Strom, durch Licht zu Bewegungen zu reizen. Nach meiner theoretischen Ueberlegung muss durch die Photolyse des Quecksilbersalzes, welches sich auf der Oberfläche des Tropfens bildet, eine Veränderung der Oberflächenspannung — und dadurch Bewegung des Quecksilbers — veranlasst werden. Jedoch blieben die Versuche bisher ohne positives Resultat. Ein Quecksilbertropfen in wässrigem Chlornatrium, in Quecksilberchloridlösung, in verdünnten oder concentrirten Säuren (HCl, HNO_3, $H_2 SO_4$, Oxalsäure) bewegte sich nicht, wenn er einseitig mit intensivem Sonnenlicht bestrahlt wurde. Auch dann nicht, wenn der photochemische Process durch Zusatz von organischen Substanzen (Alcohol, Aether) unterstützt wurde.

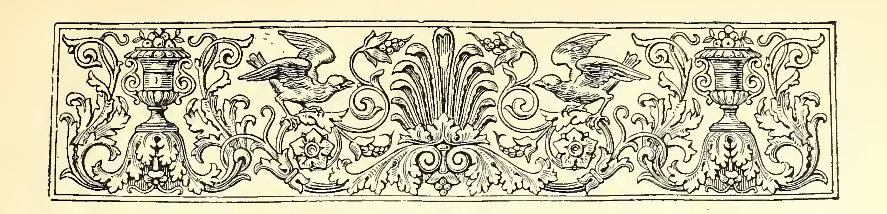
Eine Beobachtung von Moser (vgl. „Beitr. z. Problem d. electr. Fernsehens“ p. 55) am Lippmann'schen Electrometer, welche sich durch die oben angedeutete Theorie erklären liesse, fordert jedoch zu eingehenderen Versuchen auf.

III. Prüfung der Bromsilber-Emulsion. In der reifenden Bromsilbergelatine-Emulsion vermindert sich mit dem Wachsen des Korns die Anzahl der Molecülcomplexe des

Bromsilbers. Das muss eine Verminderung der electrischen Leitfähigkeit zur Folge haben. Daraus ergibt sich eine Methode der electrischen Prüfung des Reifestadiums einer Gelatine-Emulsion.

Die Grösse des Korns entspricht einer bestimmten Färbung der Emulsion. Wenn man das Verhältniss der letzteren zur organischen Leitfähigkeit untersucht, ergeben sich vielleicht neue Beweise für die Maxwell'sche electromagnetische Theorie des Lichtes.





Rhodanammon, Sulfocarbamid und Thiosinamin.

Alle drei Substanzen, welche als Lösemittel von Silberhaloiden eine gewisse Bedeutung für die practische Photographie besitzen, sind bekanntlich nahe verwandt. Rhodanammon geht durch blosse Erwärmung in sein Isomer: das Sulfocarbamid über. Das Thiosinamin ist ein Abkömmling des letzteren. Sollte Sulfocarbamid und Thiosinamin als Fixirmittel für Chlorsilberbilder verwendet werden können, so müssten sie von Rhodanammon wesentlich verschiedene Eigenschaften besitzen. Denn letzteres löste Chlorsilber zwar in beträchtlichen Mengen auf, liess es jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Es wurde dann ein nachträgliches Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron nothwendig.

Am meisten interessirte das Verhalten des Thiocarbamids, weil dessen Preis im Laufe des letzten halben Jahres am stärksten gefallen war (von M. 150.— per kg auf M. 35.—). Die concentrirte Lösung desselben (d. i. 1 Theil auf 11 Theile Wasser) löst reines Chlorsilber in beträchtlichen Mengen. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fällt das Chlorsilber nicht aus — im Gegensatz zur Chlorsilber-Rhodanammon-Lösung. Bei Zusatz von Alkalien, z. B. kohlensaurem Natron, entsteht kein Schwefelsilber, wohl aber ein amorpher rein weisser Niederschlag, welcher in schwachen Säuren (z. B. Oxalsäure) leicht löslich ist.

Beim Auscopirprocess haben wir es aber nicht, wie bei dem obigen Versuch, mit reinem Chlorsilber zu thun, sondern mit einer Mischung von Chlorsilber und Silbernitrat.

Setzt man Silbernitrat zu einer Lösung von Thiocarbamid, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, welcher unlöslich ist in einem Ueberschuss von Thiocarbamid und in Wasser. Derselbe löst sich leicht in Säuren, sowohl organischen wie unorganischen.

Setzt man Wasser zu einer solchen klaren Lösung, so scheidet sich der Niederschlag wieder aus.

Durch Zusatz von Säuren (auch durch Schwefelsäure, entgegen der Angabe von Bogisch, Phot. Arch. 1893 p. 310) kann auch dieser Niederschlag wieder gelöst werden. Setzt man solche gleich dem Waschwasser zu, so wird die Fällung verhindert. (Je mehr Waschwasser verwendet wird, desto höher muss auch dessen Säuregehalt sein. Für ein bestimmtes Quantum Wasser müssen von den verschiedenen Säuren verschiedene Mengen zugesetzt werden, um die Dissociation gerade zu verhindern. Aus diesen Mengenverhältnissen werden sich vielleicht interessante allgemeinere Schlüsse für die Dissociationstheorie der verdünnten Lösungen ziehen lassen).

Alkalien wandeln den aus Thiocarbamid und Silbernitrat entstehenden Niederschlag in einen rothen Körper um, der nach wenigen Minuten in schwarzes Schwefelsilber übergeht.

Ganz anders verhält sich dagegen der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Silbernitrat mit wenig Rhodanammon zusammen bringt. Derselbe ist leicht löslich in einem Ueberschuss des Rhodanammons. Durch Alkalien kann die Verbindung nicht in Schwefelsilber übergeführt werden. —

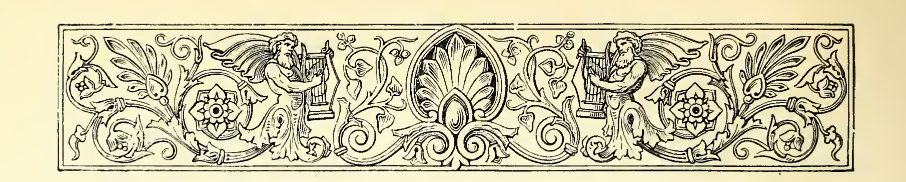
Thiosinamin verhält sich dem reinen Chlorsilber gegenüber wie Sulfocarbamid. Wasser vermag das Salz nicht zu fällen, und Alkalien geben kein Schwefelsilber. Das Lösevermögen des Thiosinamins für Chlorsilber ist um so grösser, je mehr Wasser gleichzeitig zugegen ist. Dieselbe Menge löst (bis zu einem gewissen Grade) um so mehr Chlorsilber, je verdünnter die Lösung ist.

Silbernitrat vermag mit concentrirtem Thiosinamin eine weisse Verbindung zu bilden, die jedoch leicht löslich ist in

überschüssigem Thiosinamin oder Silbernitrat. Auch bei Zusatz geringer Mengen Wasser löst sich dieselbe leicht. Ebenso in Säuren. (Bei Zusatz von Rhodanammon fällt es dagegen aus).

Thiosinamin ist demnach von den drei genannten Verbindungen allein als Fixirmittel für auscopirte Chlorsilberbilder geeignet. Sulfocarbamid eignet sich dazu nicht besser als die Rhodanverbindungen.





Entwickler für Bromsilbergelatine.

1. Mischt man schwefelsaures Eisenoxydul mit wässrigem Ortho-Amidophenol, so erhält man eine klare Lösung, welche eine belichtete Bromsilberplatte schwach zinnoberroth entwickelt. Diese Färbung verschwindet bei der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron vollkommen.

2. Carbaminsaures Natron vermag bei Entwicklern der aromatischen Reihe das Alkali zu ersetzen. Solche Mischungen verhalten sich wie die gebräuchlichen Entwickler.

Mit schwefelsaurem Eisenoxydul gibt das Salz unter Stickstoffentweichen eine farblose Flüssigkeit, welche ebenfalls das Bromsilberbild hervorruft.

3. Schwefelsaures Eisenoxydul gibt mit schwefligsaurem Natron einen schwachen, flockigen Niederschlag, wahrscheinlich infolge des Carbonatgehaltes des letzteren. Die Flüssigkeit besitzt Entwicklungsvermögen. Ebenso verhält sich eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxydul in schwefligsaurem Natron.

4. Die Sulfoderivate des Dihydroxylamins und des Hydroxylamins, welche nach den Untersuchungen von Berglund (1876) und Raschig (Ann. Chem. CCXLI p. 161) beim Zusammentreffen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali entstehen, zeigten kein Entwicklungsvermögen. Auch bei Zutritt eines aromatischen Kernes entsteht dies nicht: das bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali auf Diazobenzolnitrat entstehende phenylhydrazinsulfonsaure Kali ist kein Entwickler.

5. Mit Zinnoxydulsalzen, welche sonst als kräftige Reductionsmittel bekannt sind, liess sich eine Trockenplatte nicht entwickeln: Zinnchlorür entwickelte weder allein,

noch in Verbindung mit Aetzalkalien. Das Salz vermag ferner nicht im Hydrochinonentwickler die Stelle des Alkalis zu vertreten.

Zinnsaures Natron entwickelt nicht allein. Dagegen ruft es vermöge seiner stark alkalischen Reaction in Verbindung mit Hydrochinon die Platte sehr kräftig hervor. Diese Mischung hat jedoch keine Vorzüge vor den gebräuchlichen.

Salpetersaures Zinnoxydul entwickelt weder allein, noch in Mischung mit zinnsaurem Natron.

6. Von mehreren Forschern ist wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass man Bromsilberplatten dadurch entwickeln könne, dass man die Bestandtheile des Entwicklers nicht wie gewöhnlich gleichzeitig, sondern nach einander auf die Platte wirken lasse.

Dehnt man das Princip auch auf die neueren Entwickler (p-Amidophenol, Metol usw.) aus, so erhält man analoge Resultate.

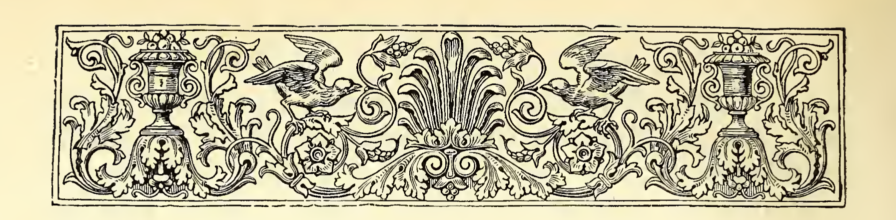
Bisher hat man, wenn eine Platte in zwei getrennten Lösungen hervorgerufen wurde, den Vortheil dieses Princips darin zu finden geglaubt, dass der Entwickler (durch Abwesenheit eines Alkali's) haltbarer werde. Ich glaube, dass ein anderer Umstand wichtiger ist: es können auch solche Substanzen zum Entwickeln verwendet werden, welche in Wasser unlöslich sind.

Versuche mit einigen Eisenoxydulsalzen bestätigten diese Voraussetzung:

Ein normal belichtetes Bromsilberbild wurde zuerst in kohlensaures Natron, dann nach gutem Abtropfen in schwefelsaures Eisenoxydul gebracht. Das durch Doppelzersetzung in der Schicht entstehende Ferrocarbonat ist ein kräftigerer Hervorrufer als Kaliumferrooxalat. Fast ebenso gut entwickelt in Eisenvitriol eine Platte, welche vorher in schwefligsaurem Natron gebadet worden ist.

Ein in der Schicht entstandener Niederschlag kann nachher durch Behandlung mit Säuren entfernt werden.





Ueber die Mechanik der Photolyse.

Vor Kurzem haben wir auf die Bedenken aufmerksam gemacht, welche vom Chemiker den heutigen Anschauungen des Photologen entgegengestellt werden konnten: die Warnung, secundäre Processe für primäre zu halten. Der Elektrochemiker — wenn er noch nicht ganz der Dissociationstheorie der Lösungen verfallen ist — muss diesen Einwendungen beistimmen. Auch in dieser Wissenschaft sind in einer früheren Periode ähnliche Verwechslungen vorgekommen. Noch heute spielt die Frage eine gewisse Rolle: ist die galvanische Zersetzung des gelösten Salzes oder diejenige des Lösemittels der primäre Effect des Stromes?

Wie das reine Wasser kein Elektrolyt ist, ist das reine Chlorsilber kein Photolyt.

Hat übrigens — wenn wir auf die vom chemischen Standpunkt möglichen Lösungen des Problems der Chlorsilberphotolyse zurückkommen — die von Wurster (Ber. 1886 p. 3208) aufgestellte Hypothese a priori nicht dieselbe Existenzberechtigung, wie jede der andern, welche wir in dem Essay „Sind die Silbersalze lichtempfindlich?“ wiedergaben? Dessen Annahme, dass das Licht eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle und eine Condensation derselben zu Ozon veranlasse, liesse sich leicht in Zusammenhang bringen mit der älteren Budde'schen Theorie, dass die primäre Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas eine Spaltung der Chloratome sei. Thatsächlich beobachten wir ferner diese Aenderung der Atomzahl des Moleküls eines Elementes durch Belichtung, ferner beim Phosphor, Schwefel, Selen und

Tellur. Dass sich diese Veränderlichkeit der Werthigkeit auch dann noch erhält, wenn diese Elemente in Verbindung mit gewissen andern eingetreten sind, werden wir durch eine Untersuchung über die Sulfide zu beweisen suchen. (Vgl. ferner den Artikel über Photopolymerisation).

Aber keine der vom Chemiker angeregten Betrachtungen, auch die Verschmelzung aller dieser einseitigen Erklärungsversuche zu einer einzigen grösseren Theorie, vermag uns Aufschluss über das eigentliche Wesen der Photolyse zu verschaffen. Das Problem macht vielmehr Vergleiche mit der Thermo- und Elektrochemie und eine Berücksichtigung der Theorien des Lichtes nothwendig.

Zunächst einige Bemerkungen über analoge Wirkungen einer Energieform, welche mit dem Lichte am nächsten verwandt zu sein scheint: der Wärme.

Auch durch diese Kraft sehen wir eine Aenderung der Werthigkeit der Elemente herbeigeführt, welche als secundäre Wirkung eines Zerfalls oder einer Polymerisation der Moleküle zu betrachten ist. Im Allgemeinen scheint aber Strahlung von kleiner Wellenlänge (d. i. Licht) schon bei viel geringerer Intensität dasselbe zu leisten, was Strahlung von grosser Wellenlänge (Wärme) bei grosser Intensität vollbringt.

Wahrscheinlich wird sich auch die Undulationstheorie der Photolyse jenes Vergleiches mit der Resonanz der Klaviersaite bedienen, welchen der Optiker schon zum Verständlichmachen der Lichtabsorption durch gefärbte Flammen herbeizog. Chemische Wirkung und Absorption stehen in einem so bestimmten Verhältniss, dass man oft spectroscopisch voraussagen kann, für welche Strahlengattung ein Körper lichtempfindlich sei.

Erwärmen wir einen Körper, so beginnen zuerst die grösseren Molekülcomplexe ihre Schwingungen (vgl. die mechanische Wärmetheorie). Steigt die Temperatur, so zerfallen diese Complexe allmälig zu immer kleineren, deren Undulationen immer kleiner werden. Schliesslich sind dieselben so klein, dass wir sie als Licht wahrnehmen. Uebertragen wir diese Anschauung auf die photographischen Vorgänge, so werden bei einem Körper, der von Licht bestrahlt wird, umgekehrt nicht die Molekülcomplexe, sondern die

einfachen Moleküle oder gar die Atome mitzuschwingen versuchen. Gelingt ihnen dies, so tritt der Zerfall der zusammengesetzten Moleküle ein. Gelingt es ihnen nicht, z. B. weil die Affinität der Elemente zu einander zu gross ist, so reagirt die Verbindung als Individuum auf den Reiz und wir haben — wie uns eine vergleichende Untersuchung der Sulfide zeigt — Phosphorescenzerscheinungen vor uns.

Solche Erklärung haben schon verschiedene ältere Forscher gegeben: „Ein wägbares Molekül," sagte Marié-Davy, „ist die Stätte einer unendlichen Menge vibratorischer Bewegungen, natürlicher oder gezwungener, die sich hier übereinanderlegen. Können diese Bewegungen in Gemeinschaft existiren, so besteht das Molekül. Ist es nicht so, so kann es vorkommen, dass sich dieses Molekül in Gruppen theilt, die sich durch die Natur und die Zusammensetzung der Vibrationen unterscheiden." Wärme und Licht wirken nun, wie Davy meint, modificirend auf die Schwingungen, und können so chemische Zersetzungen veranlassen. (Cosmos XVII p. 178). Mungo Ponton schloss sich im wesentlichen dieser Theorie an (vgl. British Journal of Phot. 1869 p. 532), und auch Harrison (British Journ. 1885 p. 183) setzte voraus, dass die Moleküle und die Bestandtheile derselben beständig vibriren. Lichtwellen, welche mit diesen Vibrationen synchron sind, müssen die Bewegung vermehren und können dadurch den Zerfall bewirken.

Die Photosynthese könnte hiernach als secundärer Process bezeichnet werden. Nach Budde'scher Auffassung zerfiele zuerst das Cl-Cl-Molekül in Cl + Cl infolge seiner Resonanz mit dem Lichtstrahl, und bei der Vereinigung des Chloratoms mit dem Wasserstoffmolekül spiele das Licht keine Rolle. Aber letzteres ist nicht zweifellos sicher. Um die sogenannte „Contactwirkung", welche Platinschwamm auf Knallgas ausübt, zu erklären, nahm Ritsert (Chem. Centralbl. 1891, I. p. 692) an, dass die Platinmoleküle modificirend auf die Schwingungen dieses Gases wirkten und dass hierdurch die Vereinigung der Moleküle zu Stande käme. So könnten die Moleküle von H und O in Berührung mit Pt-Molekülen eine solche Aenderung ihrer Schwingungen erleiden, dass diese gleichzeitig und in entgegengesetzter Richtung stattfinden, wodurch nach der Affinitätstheorie von Bjerknes eine

chemische Vereinigung bewirkt werden kann. (Vgl. auch den Abschnitt über „Nascirendes Silber.") Nimmt man eine analoge Wirkungsweise des Lichtes an — dass also auch durch richtige Undulationen der ganzen Chlor- und Wasserstoffmoleküle eine Vereinigung derselben angeregt werden könnte — so wäre die Budde'sche Theorie, welcher schon schwerwiegende Bedenken entgegengestellt wurden, unnöthig.

Noch anderes kann der Photochemiker durch das Studium der thermochemischen Processe lernen: Aufschlüsse über die Function der Sensibilisatoren.

Dadurch, dass wir z. B. ein Eisenerz auf sehr hohe Temperatur bringen, vermögen wir dasselbe zu reduciren. In den Hochöfen, in welchen das Erz mit der verbrennenden Kohle gemischt wird, erzielen wir dieselbe Reduction schon bei viel niedrigerer Temperatur. Die als Sensibilisator functionirende Kohle entnimmt dem Eisensalze einen Theil des zu ihrer Verbrennung nöthigen Sauerstoffs.

Wenn wir beobachten, dass bei der Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyds durch Licht ebensoviel Aequivalente Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt wird, wie Eisenoxydsalz zum Oxydulsalz reducirt wird, so könnte dies zu der Frage berechtigen, ob hier überhaupt eine endothermische Reaction vorliegt (d. h. ein solcher chemischer Process, bei welchem Energie verbraucht wird). Berthelot (Bull. Soc. chim. Paris 1891, p. 565) ist wirklich so weit gegangen, eine Energiezufuhr durch das Licht zu leugnen. Letzteres soll die Zersetzung nur anregen; es würde etwa dasselbe leisten, was man nach der Dissociationstheorie der Lösungen dem galvanischen Strom bei der Electrolyse zuschreibt. Der Haupteinwand gegen die Allgemeingültigkeit dieses Princips stützt sich auf den grossartigsten photochemischen Vorgang in der Natur: die Kohlensäurezerlegung durch die Pflanze, deren endothermischer Character wenigstens heute noch nicht leicht zu verleugnen ist.

Wenn sich keine principiellen Bedenken der Undulationstheorie der Photolyse entgegenstellen sollten, wäre ein neues weites Feld für die mathematische Optik eröffnet. Sind die photochemischen Erscheinungen durch Resonanzbewegungen, analog den akustischen Phänomenen, erzeugt, so liesse sich

die Schwingungsweite der Moleküle bestimmen. Hieraus würden sich wieder wichtige Schlussfolgerungen für die mechanische Wärmetheorie ergeben, usw. Und doch müsste man auch hier sehr vorsichtig sein, selbst wenn eine grosse Anzahl der darauf begründeten mathematischen Speculationen beim Experiment sich bestätigen sollten. Denn die Huyghens'sche Theorie des Lichtes, welche neuerdings durch die Farbenphotographie Lippmanns wieder eine neue Bestätigung erhielt, — diese bis auf jede Einzelheit mathematisch ausgearbeitete Theorie hat in der electromagnetischen Theorie des Lichtes, namentlich nachdem Hertz die Maxwell'sche Hypothese experimentell genauer studirt hat, eine gefährliche Rivalin bekommen. Vielleicht war es ein allzu einseitiges Princip — eine Monomanie unseres Jahrhunderts — alle Energieformen als Wellenbewegung auffassen zu wollen.

Die theoretische Photochemie wird von diesem Streite nicht unberührt bleiben. Auf einige Fehlschlüsse aus der electromagnetischen Theorie, welche theils schon gemacht sind, theils in Aussicht stehen, wollen wir kurz hindeuten.

Hertz hatte beim Beginn seiner wichtigen Arbeiten betont, dass zum Beweise der Maxwell'schen Theorie des Lichtes Zweierlei nöthig sei. Erstens müsste festgestellt werden, dass die electrische Strahlung sich denselben Gesetzen unterordne, welche wir in der Optik haben. Zweitens müssten unmittelbare electrische und magnetische Wirkungen des Lichtes nachgewiesen werden. Für Ersteres hat er bekanntlich unumstössliche Beweise geliefert. Und auch für das Zweite, welches uns hier hauptsächlich interessirt, hat er eine Reihe von Versuchen angeregt. Hierbei liess er sich aber — wie wir glauben — eine kleine Uebereilung zu Schulden kommen:

Eine unmittelbare electrische Wirkung des Lichtes hatte er gesucht. Ist dies aber ganz sicher der Einfluss des Lichtes auf die Schlagweite des electrischen Funkens? In unsern „Beiträgen z. Problem d. electr. Fernsehens“ (Dssldf. 1891) haben wir die betreffenden Beobachtungen von Hertz, Wiedemann, Ebert, Hallwachs usw. auf Evaporationserscheinungen zurückgeführt (vgl. auch: „Eine Wirkung des Lichtes“ Phot. Archiv 1890 p. 372 und: „Radiographie“ Amateur-Photogr. 1892 p. 168). Der electrische Vorgang wäre

danach eine secundäre Wirkung des Lichtes, obgleich er mit solcher Regelmässigkeit verläuft, dass Elster und Geitel darauf eine photometrische Methode begründen konnten.

Bei einer anderen scheinbar electrischen Wirkung des Lichtes, welche unbeeinflusst durch die Maxwell'sche Speculation von Actinologen eingehend studirt wurde, lagert sich ein chemischer Process zwischen den Lichtreiz und die Electrogenese: z. B. bei dem Becquerel'schen electrischen Chlorsilberphotometer. Und wenn das Licht die Leitungsfähigkeit des Selens und anderer Metalloide beeinflusst, fand zuerst eine Polymerisation desselben statt, welche (wie schon Moser annahm) die Zelle mikrophonartig functioniren lässt.

Damit ist aber noch immer nicht ausgeschlossen, dass eine directe Umsetzung von Licht in Electricität möglich sei wie wir ja auch mit den Thermoelementen einen galvanischen Strom — wenigstens soweit wir bis jetzt annehmen können — direct aus Strahlung gewinnen können. Vielleicht ist dies der Fall bei der von Hanckel studirten Actinoelectricität des Flussspathes, Topases und anderer Crystalle. Voigt (1890) fügt allerdingst auch hier noch ein Zwischenglied ein: eine der Photopolymerisation ähnliche Deformation der Volumelemente.

Unter dem Banne des Maxwell'schen Gedankenganges wird ferner die Versuchung gross werden, jene alten photochemischen Theorien wieder herauszusuchen, welche das latente Silberhaloïdbild auf eine electrische Polarisation der belichteten Moleküle zurückführen. (Vgl. Pocy, Testelin, Cherill, Bolton, Davanne.) Allerdings liegen auch die Resultate, welche aus einer Untersuchung über die Structur der photographischen Schichten gewonnen werden können, eine Vergleichung mit der Grothuss'schen Theorie der Electrolyse sehr nahe. Wir haben jedoch schon wiederholt darauf hingewiesen (vgl.: „Ueber die Structur der Lea'schen Photosalze“ Phot. Archiv 1893 p. 85 und „Anatomie der photogr. Schichten“ ibid. 1894 p. 9), dass hier ebenfalls ein Zwischenglied zu beachten ist: der einseitige Reiz übt auf den Molekülcomplex nur auf der einen Seite eine chemische Zersetzung aus, und das Individuum der verketteten Bromsilbermoleküle wird dadurch zu einem galvanischen Elemente.

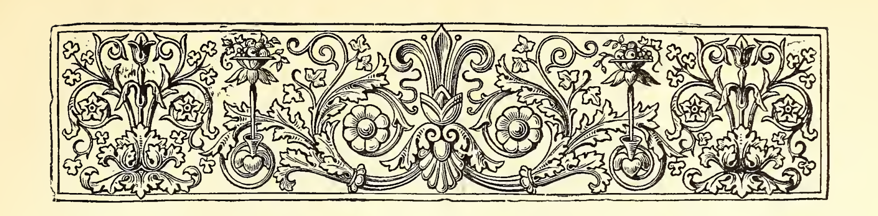
Dass auch zur Erklärung der Anziehung von nascirendem Silber durch belichtete Silberhaloïdmoleküle nicht die Annahme einer Ladung derselben mit statischer Electricität nöthig sei, hat ein genaueres Studium der sogen. „physikalischen Entwicklung“ gezeigt: namentlich die Beobachtung, dass auch fixirte Silber- oder Platinbilder, welche also nur aus reinen Metallmolekülen gebildet sind, mit nascirendem Silber verstärkbar sind. In andern Fällen tritt wieder die Evaporationstheorie in Gültigkeit. —

Wenn wir in Obigem die alte und die neue Lichttheorie in scharfem Gegensatz brachten, sind wir etwas zu weit gegangen. Dieselben haben eine grosse Anzahl von Berührungspunkten und eine Verschmelzung beider zu einer allgemeineren Theorie ist zu erwarten.

Vorläufig ist der Physiker jedoch noch nicht soweit vorgeschritten. Die electromagnetische Theorie reizt noch zu sehr durch ihre Neuheit und die sie stützenden grossartigen — aber vielleicht falsch verstandenen Experimente. Deshalb das grosse Interesse an der Uebertragung ihrer Anschauungen auf alle Gebiete der Optik.

Die Chemie hat das hinter sich, was jetzt unserer Wissenschaft bevorsteht: ihr electrisches Zeitalter. Auch die Optik muss dies Studium durchmachen — mit dem Bewusstsein, dass es nur ein Uebergangsstadium sei.





Nascirendes Silber.

Wir haben im vorigen Jahre über die „physikalische Entwicklung" berichtet (Phot. Archiv 1893 p. 49—57, p. 65—70, p. 113—118), dabei aber mehr die Praxis als die Theorie behandelt. Die wenigen theoretischen Speculationen, welche wir damals in die Arbeit einflochten, gaben jedoch Veranlassung zur Auffindung einiger neuer Processe, welche seitdem in der Praxis Eingang gefunden haben, (wie z. B. die Verstärkung fertiger Platinotypien). Wenn wir hier noch einmal auf das Gebiet zurückkommen, und namentlich die theoretische Seite des Stoffes zu beleuchten versuchen, thun wir das in der Hoffnung, dass sich auch noch andere practische Verfahren aus der Speculation ableiten lassen.

Die gebräuchliche Anschauung über die Vorgänge bei der physikalischen Entwicklung war bisher folgende: das Hydrochinon (oder Pyrogallol usw.) reducirt das Silbernitrat zu Metall und dies wird während seiner Nascenz von den belichteten Silberhaloïdmolekülen angezogen. Im Anschluss daran hatte man sich namentlich an die Lösung des Problems gemacht: Welcher Art ist die Anziehung. Und nach dieser Richtung hin wurden die Phänomene von verschiedenen Forschern theoretisch ausgearbeitet. Die Auffassung von Lermontoff, welcher eine Art galvanischer Zersetzung annahm, scheint dabei den meisten Anklang gefunden zu haben, obgleich wenigsten damals (1878) die electrolytische Analogie keine Lösung, sondern nur eine Verschiebung des Räthsels war.

War aber die Problemstellung überhaupt richtig? Findet wirklich eine Anziehung statt? — Wir vermuthen, dass bisher die Logik das Princip der falschen Frage und die Berechtigung des Fragens viel zu wenig erwogen hat. —

Ganz unbeeinflusst durch jene modernen Gravitationstheorien, welche die Existenz einer Anziehungskraft läugnen, drängen sich Bedenken bezüglich dieser Frage auf, welche uns veranlassen, das Problem von ganz anderer Seite anzugreifen.

Gingen wir von einer Betrachtung des scheinbar anziehenden Kerns in der Bildschicht aus, so würde uns das leicht zu falschen Schlüssen verführen können: Wir beobachten z. B., dass sich ein fixirtes Negativ, welches also aus reinem metallischen Silber besteht, ebenso gut mit nascirendem Silber verstärken lasse, wie sich das latente Jod- oder Bromsilberbild damit entwickeln lässt. Die Annahme einer electrischen Polarisation des belichteten Moleküls wird durch diese Beobachtung allerdings unnöthig gemacht. Aber die — vielleicht falsche — Schlussfolgerung liegt sehr nahe, dass das latente Bild aus metallischem Silber bestände. Sehen wir andererseits, dass sich der Lichteindruck mit demselben Mittel bei solchen Substanzen sichtbar machen lässt, die keine Photolyten sind (vgl. „das Niépce'sche Phänomen", Archiv 1893 p. 353), so drängt sich uns wieder die Consequenz der Undulationstheorie der Photolyse auf, dass das latente Bild aus einer Phosphorescenzerscheinung bestehe. Mit demselben Rechte könnten wir schliesslich die Evaporationstheorie vertheidigen, wenn wir beobachten, dass sich das nascirende Silber in den Schalen besonders leicht dort ansetzt, wo wir sie mit einem Glasstabe gerieben haben, oder wenn sich Moser'sche Hauchbilder hiermit entwickeln lassen.

Die Verschiedenartigkeit der Kerne, welche bei Gegenwart von nascirendem Silber durch Assimilation desselben wachsen, lässt uns jedenfalls erkennen, dass diese Eigenschaft eine weit verbreitete ist. Nicht das Silber allein, sondern auch andere Körper verhalten sich so.

Einen Aufschluss über die Eigenthümlichkeit des nascirenden Silbers, jene Kerne zu vergrössern, glauben wir weniger durch ein Studium der letzteren erhalten zu können, als durch eine genaue Beobachtung der entwickelnden Flüssigkeit. Dieser wollen wir also unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich zuwenden.

Mischen wir Silbernitratlösung mit angesäuertem Hydrochinon, so haben wir zuerst eine wasserklare Flüssigkeit vor uns. Erst nach einigen Minuten beginnt dieselbe sich langsam zu bräunen und dann immer rascher dunkler zu werden. Zuletzt sind die Silbertheilchen so gross, dass wir sie mit blossem Auge einzeln erkennen können.

Weshalb tritt diese Ausscheidung nicht sofort ein? — Der Chemiker spricht von einer Reactionszeit, welche jeder chemische Process erfordere. Wenn wir wirklich zugeben, dass jede Veränderung, also auch der chemische Vorgang, Zeit nöthig habe, so kann diese doch nicht so gross sein, wenn zwei gelöste Substanzen auf einander wirken. Wenn der Process ein endothermischer wäre, sodass also die Zeit, welche die Zufuhr der äusseren Energie erfordert, oder wenn es sich um die Reaction einer Flüssigkeit auf einen festen Körper, wobei die Diffusionszeit in Betracht käme, handelte, und diese Verzögerung nur fälschlich als Reactionszeit bezeichnet würde, so wäre das wohl verständlich. Aber hier, wo — nach der Dissociationstheorie der Lösung — Jonen aufeinander wirken sollen und kein endothermischer Process vorliegt, ist dies nicht möglich.

Betrachten wir den Process genauer, so finden wir eine Aufklärung: die Molekülcomplexe des metallischen Silbers werden immer grösser; dabei die Anzahl derselben immer geringer, indem mehrere zu einem zusammentreten.

Der Annahme, dass schon gleich beim Zusammengiessen das Silber in den metallischen Zustand überzugehen beginnt, steht dann nichts mehr im Wege, wenn wir diesen Vorgang rückwärts verfolgen. Zu jener Zeit sind aber die Complexe noch so klein — ursprünglich wahrscheinlich aus einfachen Molekülen bestehend — dass wir die Emulsion auch mittelst der optischen Methode nach Tyndall nicht von einer wahren Lösung zu unterscheiden vermögen.

Wenn wir dabei von einer Emulsion sprechen, brauchen wir uns damit noch nicht in Gegensatz zu jenen zu stellen, welche eine wahre Lösung des Silbers in der Flüssigkeit annehmen, wie es z. B. Carey Lea thut, indem er eine besondere Modification des Silbers annimmt. Es ist ja auch nicht ausgeschlossen, dass ein Hydrat des Silbers bestände, welches allerdings ungemein zersetzlich sein müsste. Nur

das ist der Unterschied der Emulsion von der Lösung, dass bei ersterer grössere Molekülcomplexe eines an sich festen Körpers in der Flüssigkeit suspensirt sind, während er bei der letzteren in seine Moleküle resp. Atome gespalten ist.

In einer idealen Flüssigkeit, in welcher gar keine festen Körper suspensirt wären, und bei welcher auch die Wände des Gefässes keine Wirkung ausüben würden, würde eine Silberausscheidung überhaupt nicht austreten. Ebenso, wie sich in staubfreier Luft kein Nebel, in ganz reiner übersättigter Lösung kein Crystall bildet. Auch die Flüssigkeit, welche uns vorliegt, ist eine übersättigte Lösung. Hat aber an einem Punkte ein Molekülcomplex von metallischem Silber sich gebildet, so pflanzt sich diese Ausscheidung, wie es scheint, durch Contactwirkung, fermentartig fort. Das ist die scheinbare Reactionszeit.

Wir gingen auf diese intermolekülaren Vorgänge in der entwickelnden Flüssigkeit näher ein, weil diese noch bei zwei andern photographischen Processen sich beobachten lassen: beim Reifen der Bromsilbergelatine - Emulsion und bei der Schwefelausscheidung aus Lösungen von unterschwefligsaurem Natron, welchen Säuren zugesetzt wurden.

Die Photographie ist nicht der einzige Zweig der Technik, in welchem man sich des „Reifens" einer Emulsion klar bewusst wurde. Wir erinnern an die „Flockung" des Thones im Töpferwesen. Wir glauben aber, dass auch auf andern Gebieten solche Vorgänge eine bisher ungeahnte Rolle spielen. Ueberall da, wo wir es mit colloidalen Lösungen, z. B. von Kohlenstoff in flüssigem Eisen bei der Stahlbereitung, zu thun haben, wird man Rücksicht auf diese Reactionszeit nehmen müssen.

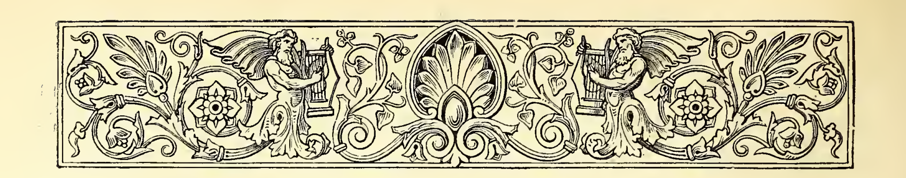
Bei den photographischen Processen tritt eine Verlangsamung noch dadurch ein, dass sich Diffusionsvorgänge zwischen die eigentlichen Reactionen schieben. Bringen wir z. B. ein schwach ancopirtes Chlorsilberbild (welches freies Silbernitrat enthält) in eine Hydrochinonlösung, so diffundirt erst das Hydrochinon in das Eiweiss oder die Gelatine, und umgekehrt das salpetersaure Silber in die wässerige Lösung, und dann kann die Reduction eintreten.

Einen Anhaltspunkt, um die Function des wachsenden Kernes in der Bildschicht kennen zu lernen, haben wir vielleicht bei der folgenden Beobachtung:

Fügen wir einen Tropfen einer schon gereiften colloidalen Silberlösung zu einer frisch bereiteten, so wird die Reifung der letzteren sehr beschleunigt. Aehnliches hat Foussereau (Phot. Arch. 1893 p. 90) bei der Nascenz des Schwefels beobachtet. Vielleicht würde man bei der Fabrikation von Bromsilbergelatineplatten von einem analogen Processe Gebrauch machen können.

Aber zum wahren Verständniss führt weder dies, noch die Analogien mit den Wirkungen des Platinschwamms, dem Wachsen des Crystalls usw. Ehe wir etwas bestimmtes darüber sagen können, muss das Wesen der Affinität, welches mit diesem sehr nahe verwandt zu sein scheint, weiter aufgeklärt sein.





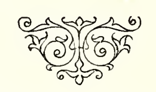
Druckverfahren mit Uranylbromid.

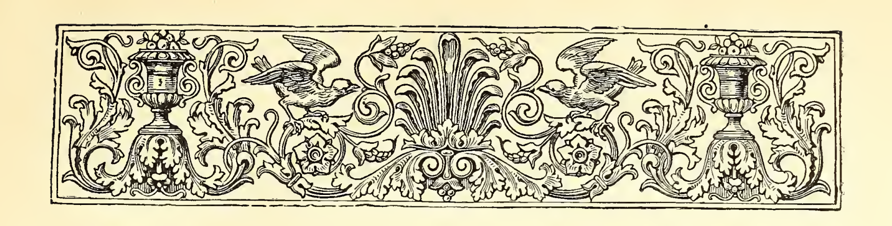
Nach eintägiger Belichtung in schwachem, zerstreutem Tageslichte hatte sich das weisse Uranylbromidpapier kaum merklich dunkler gefärbt.

Mit Silbernitrat lässt sich dasselbe kräftig schwarz entwickeln. Die unbelichteten Stellen bleiben vollkommen weiss. Gelbes Blutlaugensalz färbt die belichteten und unbelichteten Theile gleichmässig rothbraun. Dagegen lässt sich mit rothem Blutlaugensalz ein braunes Bild entwickeln, dessen unbelichtete Theile jedoch nicht ganz rein zu erhalten sind.

Nach eintägiger Belichtung hatte sich ein geleimtes Papier, welches zuerst mit Uranylbromid, dann mit Silbernitrat getränkt worden war, intensiv geschwärzt. Besonders interessant waren ferner die Verbindungen des salzsauren Naphtylamins und des molybdänsauren Ammons mit Uranylbromid auf Papier. Erstere ist zuerst farblos, färbt sich aber nach mehrtägigem Lagern im Dunkeln sehr schwach violett. Bei der Belichtung entsteht ein intensiv violettbraun gefärbter Körper. Die Mischung mit dem molybdänsauren Salz bleibt im Dunkeln vollkommen farblos. Im Lichte wird sie intensiv grün.

Das bei der Behandlung von Uranylbromid-Papier mit Ferrocyankalium erhaltene schöne Photographiebraun verändert sich nicht bei der Belichtung: ein Beweis, dass die mit dem gelben Blutlaugensalz entwickelten (vorher gewaschenen) Uranbilder lichtecht sind.





Versuche mit Primulin.

Ueber das Lichtpausverfahren mit Primulin, d. i. einem Derivat des Dihydrothiotoluidin, welches den Herren Green, Cross und Bevan patentirt ist, wurde Photogr. Archiv 1890 p. 321 berichtet.

Nach unsern Versuchen ist das diazotisirte Primulin auf Zeichenpapier empfindlicher als die gewöhnlich zu Lichtpausprocessen verwendeten Eisen- oder Uransalze. Das intensiv gelb gefärbte Papier bleicht rasch aus. — Uebrigens hatte schon im Jahre 1885 Dr. West (Phot. Mitth. 1885 p. 302) darauf hingewiesen, dass sich einige Diazoverbindungen im Lichte fast so rasch wie Chlorsilber zersetzen. Die Farbstoffe dieser Reihe gelten als besonders unecht.

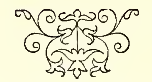
Besonders kräftige Bilder (Positiv unter Positiv) haben wir bei der Entwicklung mit Pyrogallol oder Diamidophenol erhalten. Das hierbei erzielte Roth ist ziemlich lichtecht. Reines salzsaures p-Amidophenol entwickelt nur schwach gelbbraun. Noch weniger reines oder schwach alkalisches Hydrochinon.

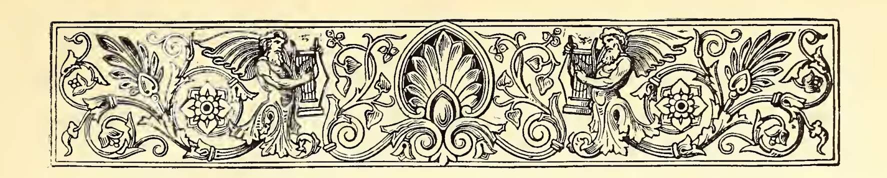
Zur Herstellung von Lichtpausen wird das Verfahren deshalb wahrscheinlich wenig Anwendung finden, weil der Grund immer gelb gefärbt bleibt.

Silbernitrat wird weder von den belichteten, noch von den unbelichteten Theilen dieses Papiers reducirt. Dagegen schwärzt sich ein diazotisirtes Primulinpapier, welches mit Silbernitrat getränkt wurde, sehr rasch und sehr intensiv im Lichte. Auch hier wird die gelbe Färbung des Grundes die practische Verwerthung dieser Reaction verhindern.

Ganz anders als das diazotisirte Präparat verhält sich bei der Belichtung das mit reinem Primulin getränkte Papier. Dieses hellgelbe Präparat wird nämlich rasch dunkler gelb.

Reines Primulinpapier, welches vor der Belichtung mit salpetrigsaurem Natron behandelt worden war, ist hellgelb und wird im Lichte schwarzgrau. Die gelbe Mischung auf Papier mit Resorcin färbt sich im Lichte gelbbraun. Aehnlich, aber weniger characteristisch, verhält sich diejenige mit Pyrogallol. Ferrocyankalium oder molybdänsaures Ammon verändern im Dunkeln die Färbung des Primulinpapiers fast nicht; die belichteten Stellen werden kräftig grünblau. Hervorzuheben ist, dass bei letzterem Präparate diese Färbung beim Liegen im Dunkeln nicht wieder verschwindet, wie bei den meisten andern Molybdänpräparaten. Natriumcarbonat oder -sulfit zerstören die Lichtempfindlichkeit des Primulinpapiers.





Photochemie des Arsens.

Einerseits die älteren Angaben über die Lichtempfindlichkeit einiger Arsenverbindungen, welche wir unseren eigenen Beobachtungen vorausschicken, und andererseits die Verwendung der oxydirenden Kraft der Arsensäure in der Farbenindustrie zur Darstellung des Anilinroths, liessen es als nicht unmöglich erscheinen, dass man mit den Verbindungen dieses Elementes photographische Tintenbilder erzeugen kann.

Nach Schönbein geht die Oxydation des Arsens an feuchter Luft rascher vor sich, wenn das Metall belichtet ist als im Dunkeln. („Fortschr. d. Physik“ 1850 p. 522). Unter verdünnter Kalilauge oxydirt es sich bei Luftzutritt zu arsenigsaurem Kali, und zwar ist nach Chastaing (Ann. ch. phys. 1877 p. 145.) die Oxydation:

im Dunkeln	1,00
„ Violett	0,92 bis 1,00
„ Roth	1,04 „ 1,20
„ Grün	1,00

Im Sonnenlicht überzieht sich ein Glasgefäss, welches Arsenwasserstoff enthält, in wenigen Tagen mit einer schwarzen Schicht von metallischem Arsen, während sich im Dunkeln nach 8 Tagen nur wenig schwarze Flocken absetzten. Jedoch scheidet sich selbst bei mehrmonatlicher Einwirkung der Sommersonne nicht alles Arsen ab. (A. Vogel, J. pr. Chem. VI. p. 347).

Sage bemerkte im Jahre 1803 die Lichtempfindlichkeit des natürlich vorkommenden Arsendisulfids, des Realgars, an einem der Figürchen, welche die Chinesen aus diesem Mineral verfertigten. Im geschliffenen Zustande hat derselbe eine schön purpurrothe Farbe, welche dort, wo sie vom Lichte getroffen wurde, verschwand. Die Pagode bedeckte sich an diesen Stellen mit einem orangegelben Beschlag,

welcher leicht abfiel. — Ebenso verwittert der in der Solfatora in octaëdrischen Crystallen sublimirte Realgar, der sogenannte Arsenikrubin, am Lichte.

Arsenige Säure oxydirt sich nach Chastaing in verdünnter alkoholischer Lösung am Lichte zu arsensaurem Salz. Die Oxydation ist im Roth stärker, im Violett schwächer als im Dunkeln. Die Unterschiede sind jedoch selbst nach einigen Tagen nur gering.

Setzte ich organische Säuren zu der wässerigen Lösung von arsenigsaurem Natron, so blieb die Flüssigkeit im Dunkeln farblos. Im Sonnenlicht färbte sie sich dagegen schon nach wenigen Minuten roth.

Arsenigsaures Natron auf geleimtem, photographisch reinem Papier ist sehr wenig lichtempfindlich. Tränkt man es aber mit Citronensäure, so erhält man ein farbloses Präparat, welches selbst im zerstreuten Tageslicht nach einer Viertelstunde gelb und später gelbbraun wird. Im Dunkeln bleibt es farblos. Ebenso verhält sich die Mischung mit Oxalsäure. Etwa doppelt so empfindlich wie die vorigen ist diejenige mit Ameisensäure. Mischungen mit oxalsaurem oder citronensaurem Natron vergilben auf Papier nur sehr wenig.

Die aus arsensaurem Salz bestehenden belichteten Theile des Papiers lassen sich mit Chromogenen der aromatischen Reihe färben, während die unbelichteten Theile mehr oder weniger ungefärbt bleiben. Copirt man also unter einem Negativ, so erhält man, wie bei den Zinnoxydulsalzen, ein Positiv. So entwickelt Diamidophenol graubraun, Paramidophenol gelb.

Da die Kraft der so hergestellten Abdrücke jedoch keine besonders grosse ist und die Arsenverbindungen bekanntlich sehr giftig sind, werden ihre photochemischen Eigenschaften wahrscheinlich keine Verwendung in der Technik finden.



Photochemische Studien.

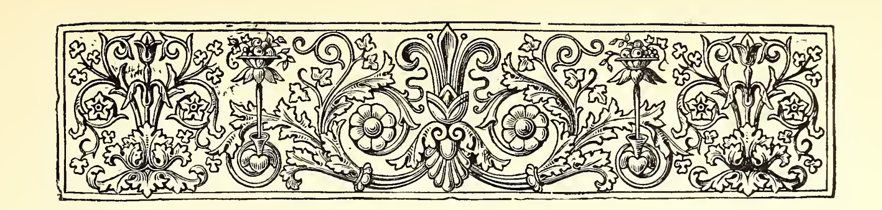
Von

R. Ed. Liesegang.

Heft II.



Düsseldorf 1894.
Ed. Liesegang's Verlag.



Die Constitution der organischen Entwickler.

Durch die Untersuchung der Gebrüder Lumière und des Dr. Andresen ist festgestellt worden, dass diejenigen Substanzen der aromatischen Reihe, welche eine Bromsilbergelatineplatte zu entwickeln vermögen, wenigstens zwei Hydroxyl- oder Amidogruppen besitzen. Dieselben müssen sich entweder in Ortho- oder in Parastellung befinden. Die Metasalze entwickeln nicht.

In meiner „Photographischen Chemie" habe ich das Reductionsvermögen des schwefelsauren Eisenoxyduls dadurch klar zu machen versucht, dass ich sagte, es sei darin das Metall nicht so vollständig gebunden, wie im schwefelsauren Eisenoxyd. Oder noch einfacher: 6 Moleküle des Oxydulsalzes sind 2 Atome Eisen in 2 Molekülen des Oxydsalzes gelöst:

$$6\,Fe\,SO_4 = 2\,Fe_2\,(SO_4)_3 + 2\,Fe.$$

Das gewissermassen überschüssige Metall besitzt das Reductionsvermögen.

Diese Dissociationstheorie lässt sich auch auf die Benzolderivate anwenden. Man kann diese Entwickler nämlich als Abkömmlinge des Hydroxylamins, des Hydrazins oder des Wasserstoffsuperoxyds auffassen. Letztere Substanzen sind ebenfalls kräftige Entwickler. Lagert sich ein Benzolkern in der Weise zwischen die beiden OH- oder NH_2-Gruppen, dass diese sich in Ortho- oder Parastellung befinden, so wird das Entwicklungsvermögen nicht zerstört. Dagegen wohl bei der Metastellung. Ich vermuthe, dass die o- und p-Verbindungen durch das Alkali, welches zum Entwickeln nothwendig ist, in der Lösung dissociirt werden, die m-Verbindungen dagegen nicht. Im Hydrochinon-Entwickler wäre also — in derselben Weise, wie es die modernen

Dissociationstheorien der Lösung annehmen — freies Wasserstoffsuperoxyd vorhanden.

In derselben Weise würde das Entwicklungsvermögen des Phenylhydrazins und des Phenylhydroxylamins zu erklären sein.

Die beiden Lumière und Seyewetz gehen auf diese Arbeitshypothese näher ein:

„Aus folgenden Gründen glauben wir Liesegang's Dissociations-Hypothese verwerfen zu müssen:

1. In einem Paramidophenol-Entwickler lässt sich unter keinen Umständen die Gegenwart von Hydroxylamin feststellen; z. B. reducirt er in der Kälte die Fehling'sche Lösung nicht: eine characteristische Reaction, welche sofort eintritt, wenn man der Lösung eine Kleinigkeit Hydroxylamin zusetzt.

2. Obgleich das Phenylhydroxylamin dem Paramidophenol isomer und selbst sehr nahe verwandt ist, obgleich man durch eine einfache molekulare Umlagerung das eine in das andere überführen kann, verhält es sich doch bezüglich des Entwickelns ganz verschieden von diesem. — Während man ferner leicht vom Phenylhydroxylamin zum Paramidophenol gelangen kann, ist die umgekehrte Reaction unmöglich. — Schliesslich sind die Oxydationsproducte, welche sich während der Entwicklung bilden, verschiedene bei den beiden Körpern.

3. Fügt man zu der Lösung eines Alkalis Mengen von Benzol und Hydroxylamin, welche denen entsprechen, die im Paramidophenol vorhanden sind, so entsteht ein Körper, welcher ein von Paramidophenol und von Phenylhydroxylamin verschiedenes Entwicklungsvermögen besitzt.

4. Schliesslich kennt man in der organischen Chemie keine analoge Reaction. Die von Liesegang angeführte Eigenthümlichkeit des angesäuerten Methylvioletts*) ist ganz anderer Art."

„Wir glauben deshalb, dass man diese Phänomene nicht durch die Liesegang'sche Hypothese erklären darf. — Wir betrachten allerdings das Hydroxylamin, das Hydrazin und das Wasserstoffsuperoxyd als die einfachsten Entwicklersubstanzen, welche die characteristischen Gruppen der

*) Phot. Archiv 1894, p. 209.

organischen Entwicker bilden. Aber wir glauben, dass zur Erklärung des Entwicklungsvermögens ihrer (Phenyl- und anderer) Derivate die Annahme einer Dissociation durchaus nicht nothwendig ist.“

Um diesen Einwänden der hervorragenden Photochemiker gegen meine Hypothese entgegnen zu können, muss ich kurz auf die modernen Theorien über das Wesen der Lösungen eingehen.

Nach den früheren Anschauungen sollte der electrische Strom, welcher durch die Auflösung eines Metallsalzes geschickt wird, dies in seine Bestandtheile: seine Jonen zerreissen. So zerfielen die Moleküle $AgNO_3$ in Ag und NO_3. Dieses Zerreissen der Moleküle sei die Arbeit der Electricität.

Heute ist diese Anschauung vollkommen verlassen: die Electricität soll die Jonen nicht trennen, sondern diese sollen schon vorher getrennt worden sein. In verdünnten wässrigen Lösungen ist das Kochsalzmolekül in die Jonen Natrium und Chlor zerfallen. Der electrische Strom sammelt diese nur an den beiden Electroden an.

Obgleich freie Natrium- und freie Chloratome in der Flüssigkeit existiren, gelingt es nicht, diese mit den gewöhnlichen chemischen Reagentien nachzuweisen.

Eine grosse Anzahl von Phänomenen lässt sich durch diese „Dissociationstheorie“ leichter erklären als durch die früheren.

Eine andere Theorie des Lösens ging davon aus, dass die Lösung eines Salzes in Wasser deshalb stattfindet, weil die Anziehung, welche die Wassermoleküle auf die Salzmoleküle ausüben, eine stärkere sei, als die gegenseitige Anziehung der Salzmoleküle. Mit der Zunahme der Anzahl der gelösten Moleküle würde diese Anziehung der ungleichen Moleküle immer mehr ausgeglichen, bis mit der Sättigung ein Gleichgewichtszustand eintrete. Der letztere kann durch äussere Einflüsse gestört werden und findet dann Fortsetzung der Lösung oder Abscheidung des Salzes statt.*)

Hieraus entwickelte sich die Anschauung, dass das Salz mit dem Wasser verschiedene Hydrate bilde. Das Kochsalzmolekül solle sich also mit mehreren Molekülen Wasser zu einem Molekülcomplex verbinden, welcher flüssig ist.

*) Nicol, Chem. Ber. XVI, p. 2160.

Aus diesen beiden Haupttheorien setzt sich diejenige zusammen, welche der Speculation über die Entwickler zu Grunde liegt. Mit der ersteren hat sie die Anschauung gemeinsam, dass das Kochsalzmolekül zerlegt wird: Je verdünnter die Lösung wird, desto weniger Moleküle von der Zusammensetzung Na Cl existiren in der Flüssigkeit.

Die beiden Grundstoffe brauchen nun aber nicht im freien Zustande in der Flüssigkeit zu schweben, sondern es ist wahrscheinlicher, dass sie mit dem Wasser eine Verbindung eingehen:

$$NaCl + H_2O = NaOH + HCl.$$

Aetznatron und Salzsäure würden also nebeneinander — und bei concentrirteren Lösungen noch neben unzersetzten Chlornatriummolekülen — in der Flüssigkeit bestehen.

In ähnlicher Weise denke ich mir die Entwickler der aromatischen Reihe durch das Wasser, resp. durch das Alkali, welches die meisten erst zu Entwicklern macht, zersetzt.

Aus Diamidophenol (= Amidol) wird beim Auflösen in Wasser entstehen:

$$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{cases} + H_2O = C_6H_4 < {NH_2 \atop OH} + NH_2 \cdot OH$$

oder:

$$= C_6H_4 < {NH_2 \atop NH_2} + HO \cdot OH.$$

Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd werden nebeneinander in der Flüssigkeit bestehen und deren Entwicklungsvermögen ausmachen. Das ausserdem vorhandene Amidophenol und Diamidobenzol kann dabei, weil es unzersetzt ist, keine Rolle spielen.

Paramidophenol wird vom Wasser allein nicht in genügendem Maasse zersetzt. Diese Arbeit hat dann das Alkali zu leisten, welches zu diesem und zur isomeren Orthoverbindung, ferner zum Hydrochinon- und zum Brenzkatechinentwickler immer zugesetzt werden muss.

Paramidophenol setzt sich damit um in:

$$C_6H_4 < {OH \atop NH_2} + NaOH = C_6H_4 < {OH \atop Na} + NH_2 \cdot OH.$$

Oder statt des Hydroxylamins wird Wasserstoffsuperoxyd frei.

Dass sich aber dieses durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen lasse, ist durchaus nicht damit gesagt. Braucht

doch selbst die zuerst genannte Dissociationstheorie nicht vorauszusetzen, dass sich freies Natrium und freies Chlor in der Flüssigkeit nachweisen lasse. Deshalb musste auch der Versuch von Lumière und Seyewetz, freies Hydroxylamin im Paramidophenolentwickler nachzuweisen, ohne Resultat bleiben. — (In der Lösung eines mit Silbernitrat versetzten sauren Entwicklers, in welcher metallisches Silber zu nasciren beginnt, lässt sich dies nicht nachweisen. Ebenso sieht man in einer angesäuerten Lösung von unterschwefligsaurem Natron den freien Schwefel erst dann, wenn seine Atome zu Molekülen zusammengetreten sind).

Von den isomeren Metaverbindungen, welche keine Entwickler sind, muss man voraussetzen, dass sie selbst durch starke Alkalien nicht zersetzt werden. Vielleicht liefern electrolytische Untersuchungen die Beweise hierfür. —

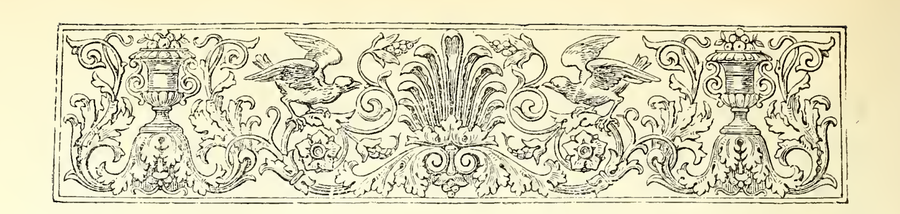
Dass die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd vorwiege, wird dadurch nahe gelegt, dass man bei den Amidophenolen nicht die durch Freiwerden von Stickstoff bedingte Blasenbildung in der Gelatineschicht wahrnimmt, welche den Hydroxylaminentwickler für die Praxis fast untauglich macht.

Andererseits ist es nicht unmöglich, dass der aus dem Hydrochinon entstehende und dadurch Blasen erzeugende Stickstoff im status nascendi sich an dem Benzolkern unter Bildung einer Azoverbindung anlagert. Vielleicht entscheidet dies der dritte Versuch von Lumière und Seyewetz.

Ueberhaupt würde das Studium der hierbei entstehenden Producte, welches Andresen schon begonnen hat, wahrscheinlich viel zur Aufklärung beitragen können.

Zum Schluss sei nochmals betont, dass das Ganze nur eine Arbeitshypothese sein soll. Sie mag fallen, sobald eine bessere Erklärung gegeben wird.

Denn sie erklärt noch nicht genügend. Die Eigenschaft des Paramidophenols, Phenylhydroxylamins und der anderen Entwickler der aromatischen Reihe ist in Wirklichkeit nicht merkwürdiger als diejenige des Wasserstoffsuperoxyds, des Hydroxylamins und des Hydrazins. Es sollte nur der Versuch gemacht werden, das System, dessen Grundsteine Lumière und Andresen gelegt haben, noch weiter durchzuführen.



Das latente Bromsilber-Bild.

Die Vorgänge in den lebenden Organismen können nur dann eine vollkommene Erklärung finden, wenn man das Problem gleichzeitig vom chemischen und physikalischen Standpunkt aus angreift, wenn man dabei ferner die eigenthümliche Structur berücksichtigt. So ist es auch mit einer Anzahl von photographischen Processen. Nur deshalb, glauben wir, ist die Natur des latenten Bildes bisher ein so tiefes Geheimniss geblieben, weil man bei der Untersuchung zu einseitig vorging.

Die Lösung dieses Problems ist allerdings auch von verschiedenen Gesichtspunkten aus versucht worden. Aber Chemiker und Physiker sind hierbei nicht gemeinsam vorgegangen: die physikalische Theorie des latenten Bildes (welche heute allerdings fast vollkommen verlassen ist) steht der chemischen schroff gegenüber.

Eine rein chemische Theorie kann aber nicht genügen, wie ich vor einiger Zeit*) — durch die Vergleichung der Wirkungsweise des unterschwefligsauren Natrons und der chemischen Entwickler auf das latente Bromsilberbild — gezeigt habe: Nicht allein die belichteten Bromsilbermoleküle, sondern auch eine Anzahl solcher, welche vom Lichte nicht verändert worden sind, müssen ihr Silber zur Bildung des Negativs abgeben.

Damals erklärte ich dies dadurch, dass sich die Reduction im Entwickler langsam von einem belichteten auf ein unbelichtetes Bromsilberkorn — fermentartig — übertrage.

Diese Hypothese liess ich fallen, weil eine andere mehr Thatsachen erklären konnte:

---

*) „Photochem. Studien" I. p. 16.

Bekanntlich lässt man bei der Herstellung der Bromsilbergelatineemulsion eine grössere Anzahl von Bromsilbermolekülen zu einem grösseren Complex zusammentreten (Reifen). In der fertigen Trockenplatte ist also mehr oder weniger körniges Bromsilber enthalten.

Bei der Belichtung werden diese Complexe einseitig zersetzt. Auf der Seite, welche dem Lichte zugewandt war, finden wir bromärmere Moleküle, vielleicht das Bromür. In der Mitte und an den andern Theilen des Complexes unverändertes Bromsilber. Das wirksame Licht konnte nicht bis hierhin dringen.

Moleküle von Bromsilber und Silberbromür sind hier also sehr eng an einander gelagert. Solch ein Complex bildet gewissermassen ein chemisches Individuum und wird sich ganz anders verhalten wie ein loses Gemisch. (Auf die Reize der Aussenwelt wird es ähnlich reagiren, wie die lebende Zelle, die ja auch nur ein Complex von Molekülen ist.) Solche Structur mag auch die Eigenthümlichkeiten der Lea'schen Photosalze bedingen.

Vielleicht spielen galvanische Processe in diesen Complexen bei der Belichtung eine Rolle.

Jedoch ist die Annahme dieser nicht durchaus nothwendig. Eine rein chemische Theorie vermag uns die fermentartige Fortpflanzung der Reduction von den belichteten zu den unbelichteten Bromsilbermolekülen im Entwickler ebenfalls klar zu machen:

Der alkalische Entwickler wirkt nämlich folgendermassen auf den Complex, den wir durch die Formel

$$Ag_2\,Br — Ag\,Br — Ag\,Br$$

symbolisiren:

Dem ersten, aus Silberbromür bestehenden Molekül wird das Brom entzogen und zwei Atome Silber werden frei.

Im status nascendi mag sich nun ein Atom Silber mit dem benachbarten Molekül Bromsilber zu einem Molekül Silberbromür verbinden. Wir hätten dann die molekulare Verbindung

$$Ag — Ag_2\,Br — Ag\,Br.$$

Auf das eben gebildete Molekül $Ag_2\,Br$ wirkt der Entwickler in der gleichen Weise weiter reducirend:

$$Ag — Ag — Ag_2\,Br$$

usw., bis zuletzt der ganze Complex in metallisches Silber verwandelt ist.

Unter Anderm wurde dadurch auch verständlich, weshalb die mit einer gereiften Emulsion hergestellte Trockenplatte eine kürzere Belichtung nöthig hat, als diejenige mit ungereifter Emulsion. Es konnte die sonderbare Behauptung aufgestellt werden, dass das Bromsilber in ersterer nicht lichtempfindlicher sei, als in letzterer.

Kogelmann ist in einer Schrift*), welche fast gleichzeitig mit der oben genannten entstanden sein muss, zu Resultaten gekommen, welche hiermit sehr leicht in Zusammenhang gebracht werden können. Auch ihm ist zunächst die Structur des belichteten Bromsilberkorns wichtiger, als z. B. die Frage nach der Existenz von Silberoxydulsalzen. Auch er glaubt von einem gemeinsamen Vorgehen der Physik und Chemie -- von einer Stereo-Photochemie — mehr erwarten zu können, als von der reinen Chemie. (Wenigstens kann man solches leicht zwischen den Zeilen des Buches herauslesen).

In den Trockenplatten, sagt er, ist das Bromsilber in grösseren und kleineren Körnchen in der Gelatine eingebettet. Diese Körnchen, von denen die kleinsten einen Durchmesser von etwa 0,0003 mm haben, sind von einander durch Gelatine getrennt. Jedes Korn ist zusammengesetzt aus Molekülen von der Zusammensetzung Ag Br.

Kogelmann taxirt nun — unter Voraussetzung, dass der Durchmesser eines Wassermoleküls 0,00000044 mm betrage — den Durchmesser eines einzelnen Bromsilbermoleküls auf annähernd 0,000001 mm. „Welche Form diese Moleküle haben, kann heute noch nicht angegeben werden. Blos der Einfachheit wegen wollen wir sie uns als Würfel denken“. „Nun denken wir uns ein Bromsilberkorn von mittlerer Grösse — sagen wir von 0,001 mm Durchmesser — oder da wir es uns auch würfelförmig vorstellen wollen, von 0,001 mm Kantenlänge. — Da die Kantenlänge dieses

*) Fr. Kogelmann, „Die Isolirung der Substanz des latenten photogr. Bildes.“ Graz 1894.

Bromsilberwürfels somit genau 1000mal so lang ist als die angenommene Kantenlänge des würfelförmigen Bromsilbermoleküls, so finden wir, dass $1000 \times 1000 \times 1000 = 1000$ Millionen Moleküle in diesem würfelförmigen Bromsilberkorn enthalten sind“.

Von diesen haben aber im normal belichteten latenten Bilde nur etwa eine Million jene bromärmere Zusammensetzung angenommen, welche Kogelmann isolirt zu haben glaubt. Die übrigen 999 Millionen Moleküle des Korns blieben unverändertes Bromsilber. (Danach ist das Verhältniss des Silbers im direct fixirten Bilde zu dem im entwickelten und erst dann fixirten Bilde nicht $= 1:2$, wie es die früheren Theorien forderten, sondern annähernd $= 1:1000$, was den Thatsachen viel mehr entspricht).

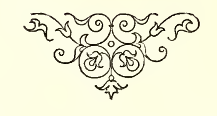
„Berechnen wir nun für unseren Bromsilberwürfel die Zahl der Moleküle, welche (mosaikähnlich) die Oberfläche des Würfels bilden — oder: an der Oberfläche liegen. — Diese Zahl ist, da die Seitenlänge des Quadrates 1000 Moleküle (in regelmässiger Lage) fasst, $= 1000 \times 1000 = 1$ Million für eine Quadrat-Fläche, also für die sechs Flächen des Würfels rund $= 6$ Millionen. — Wir haben die Zahl der bei stärkster normaler Belichtung veränderten Moleküle in unserm Würfel $= 1$ Million berechnet. — Diese eine Million Moleküle hätte also reichlich in den Oberflächenschichten des Würfels Raum. — Da dies für starke Belichtung gilt, wird es umsomehr für kurze Expositionen gelten.“

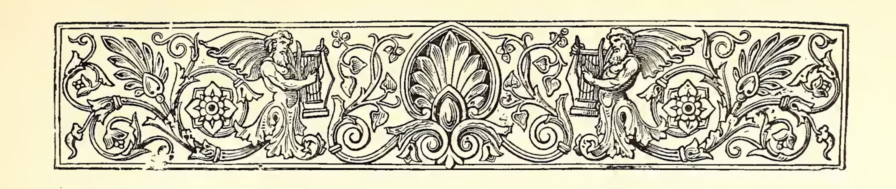
„Die Zahl der bei kürzeren normalen Belichtungszeiten durch das Licht veränderten Bromsilbermoleküle ist kleiner als die Anzahl der Oberflächen-Moleküle eines Bromsilberkornes von etwa 0,001 mm Durchmesser.“

Dass diese veränderten Moleküle auch wirklich an der Oberfläche des Complexes liegen müssen, wird dann durch chemische Mittel nachgewiesen: durch Brom zuführende Substanzen, z. B. Eisenbromid, wird das normal belichtete latente Bild zerstört. Es lässt sich mit alkalischem Pyrogall nicht mehr entwickeln. Lägen die bromärmeren Moleküle dagegen im Inneren des Complexes, so würden sie, wie Kogelmann annimmt, von den unveränderten Bromsilbermolekülen vor der Bromirung geschützt werden.

Also auch in dieser Theorie wird mit Molekülcomplexen operirt, welche zum Theil aus reinen Bromsilbermolekülen, zum Theil aus zersetzten Bromsilbermolekülen bestehen. Beide Arten sind in ganz characteristischer Weise nebeneinander gelagert. —

Die Rechnung Kogelmanns würde noch genauer gestimmt haben, wenn er die Thatsache berücksichtigt hätte, dass das Bromsilberkorn unter normalen Verhältnissen nur von einer Seite belichtet wird. Durchschnittlich würden deshalb nur auf einer Fläche jedes Würfels die Moleküle vom Lichte verändert werden, also = 1 Million.





Ueber die Verstärkung mit Bromkupfer und Silbernitrat.

Führt man das Silber eines fertigen Negativs durch Baden in Bromkupferlösung in Bromsilber über und behandelt man die Platte dann mit Silbernitrat, so tritt eine so grosse Verstärkung des Bildes ein, dass es mehr als doppelt so intensiv wie früher erscheint.

Das Problem ist noch nicht gelöst worden, wodurch diese starke Silberreduction bedingt werde. Jedenfalls spielt das Kupferbromür, welches sich bei der Bleichung mit dem Bromsilber zu einem Doppelsalz verbindet, dabei die Hauptrolle. Aber man kann doch nicht annehmen, dass die geringe Menge desselben allein dazu genüge. —

Ich lasse die Hauptfrage noch unentschieden und wende mein Interesse vorläufig einigen Einzelheiten des Processes zu:

Das fertige, namentlich von Fixirnatron gut befreite Negativ wird mit einer Lösung von:

Kupfervitriol	10 g
Bromkalium	10 g
Wasser	400 ccm

so lange behandelt, bis es durch Ueberführung des Silbers in Bromsilber vollständig gebleicht ist.

Nachdem man dann das Bromkupfer mit Wasser abgespült hat, bringt man die Platte in eine Auflösung von Silbernitrat. Darin wird das Bild ungemein kräftig rein schwarz. Man entfernt das überschüssige Silbernitrat entweder durch sorgfältiges Waschen mit Wasser oder dadurch, dass man die Platte mit unterschwefligsaurem Natron behandelt.

Wiederholt erzielte ich mit diesem Verstärkungsverfahren keine Resultate mehr. Die gebleichten Platten wollten sich im Silbernitrat nicht schwärzen.

Damals glaubte ich zuerst, das Verhältniss zwischen Bromkalium und Kupfervitriol hätte bei den schlecht aus-

gefallenen Versuchen nicht gestimmt. Besonders deshalb, weil ich beide Lösungen nur nach dem Augenmaass zusammengeschüttet hatte.

Ich versuchte deshalb noch einmal mit Bromkupferlösung, welche genau nach Vorschrift angesetzt worden war — aber wieder ohne Erfolg.

Ferner war es gleichgültig, ob das Bild ganz in Bromsilber übergeführt war, oder ob noch metallisches Silber neben dem Bromsilber zurückblieb.

Durch einen Zufall entdeckte ich die Ursache der seltsamen Erscheinung:

Mehrere mit Bromkupfer gebleichte Platten waren zusammen in einer Schale ausgewaschen worden. Dabei hatten mehrere kleine Platten auf einer grösseren gelegen und so Theile derselben vor der vollkommenen Auswaschung geschützt.

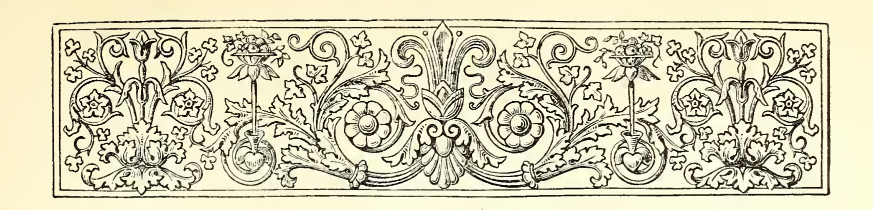
Die ungewaschenen und gewaschenen Theile zeigten nun sehr characteristische Unterschiede. Erstere waren gelbgrün, letztere olivgrau und wurden später olivbraun. Bei der Behandlung mit Silbernitratlösung schwärzten sich nur erstere. Die vollkommen gewaschenen Theile aber blieben ganz hell.

Die Ursache der früheren Misserfolge lag also darin, dass ich nach der Bromirung zu gut gewaschen hatte. Ich war zu vorsichtig gewesen. — Als ich bei späteren Versuchen die bromirte Platte nur oberflächlich abspülte, blieb die Verstärkung nicht aus.

Wahrscheinlich wird das Kupferbromür, welches später reducirend auf das Silbernitrat wirkt, und welches sich dort neben dem Bromsilber abgelagert hatte, wo ursprünglich metallisches Silber war, von der grossen Menge Wasser gelöst.

Die Bromirung des metallischen Silbers durch die Bromkupferlösung wird durch das Licht stark verzögert. Die Bleichung erfolgt rasch im Dunkeln, dagegen nur langsam im Lichte.

Dem Silbernitrat gegenüber verhält sich das im Lichte und das im Dunkeln gebleichte Bild jedoch nicht verschieden.



Das Verschleiern einiger Lichtpauspapiere.

Eine Anzahl von Lichtpausverfahren beruht bekanntlich darauf, dass Eisenoxalat oder Eisenchlorid auf Papier im Lichte zu dem Oxydulsalz reducirt wird und dann mit Pyrogallol oder Gallussäure keine Tinte mehr bildet.

Hierbei sowohl, wie bei den Berlinerblau-Verfahren tritt fast immer eine Verschleierung auf: man kann den Grund nicht rein weiss erhalten.

Ich habe nun gefunden, dass diese Färbung an den belichteten Stellen um so stärker ist, je länger das Papier nach der Belichtung unentwickelt aufbewahrt wurde. Der Grund ist eine Oxydation des im Licht entstandenen Oxydulsalzes.

Dass das oxalsaure Eisenoxydul im Dunkeln langsam in ein Eisenoxydsalz übergehe, ist zweifellos.

Oxalsaures Eisenoxyd kann natürlich nicht entstehen, denn in der Umgebung ist keine Oxalsäure vorhanden, welche aufgenommen werden könnte.

Wichtig für die Bestimmung des hier gebildeten Oxydsalzes ist aber der Umstand, dass es nicht lichtempfindlich ist. Ferner darf man einen Analogieschluss aus dem Verhalten des Eisenoxalatentwicklers ziehen.

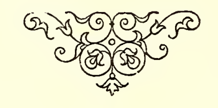
Letzterer oxydirt sich bekanntlich auch beim Stehen an der Luft (namentlich im Dunkeln) und wird dadurch unwirksam. Eder hat die Oxydationsproducte des Kaliumferrooxalats als ein Gemenge von basischem Ferrooxalat (als rothbrauner Niederschlag) und Kaliumferridoxalat bestimmt.

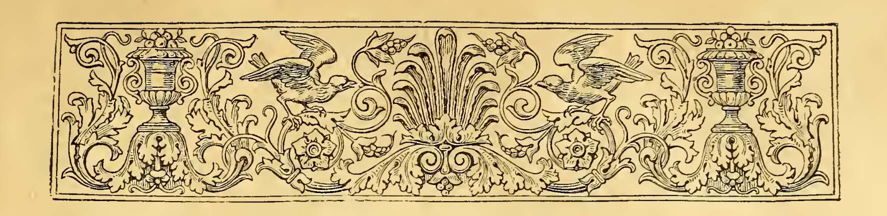
Aehnliches wird auch in dem Papierbilde entstehen.

Sorgt man daher, dass das Papier nach der Belichtung nicht in feuchtem Raum liegt, so kann der Process verzögert werden.

Bringt man andererseits das Papier während der Entwicklung mit der Luft zu viel in Berührung (indem z. B. das Papier nicht ganz mit der Flüssigkeit bedeckt ist), so tritt die Oxydation sehr rasch ein.

Wie ich schon erwähnte, hat dieselbe bei den meisten Tintenverfahren eine allgemeine Verschleierung zur Folge. Beim Entwickeln mit Metallsalzen (z. B. Silber, Platin) muss dagegen das Umgekehrte eintreten. Eine Anzahl von Misserfolgen beim Platindruck wird sich hierdurch leicht erklären lassen. Oxalsaures Eisenoxydpapier, welches unter einem Negativ belichtet und dann längere Zeit aufbewahrt worden war, lässt sich mit Silbernitrat nicht mehr entwickeln.





Die Farbe der Bromsilber-Negative.

„Ein reines negatives Bild“ verlangt Chapman Jones in einem Artikel von Eder's Jahrbuch (1895 p. 7) für wissenschaftliche Zwecke:

„Wenn das Bild aus einem Gemisch von Substanzen in unbekanntem Verhältniss besteht oder irgend einen Stoff enthält, der Eigenschaften besitzt, über welche noch Zweifel bestehen, so ist es unmöglich, anzugeben, einmal wie lange das Negativ unverändert bleiben wird, andererseits, wie es durch irgend eine bestimmte Behandlung beeinflusst werden wird, endlich wie sich ein Negativ von genau demselben Character herstellen lässt. Ich halte daran fest, dass bei einer Arbeit, die ich für genau und werthvoll halten soll, das Bild, wie es sich nach der Entwicklung auf einer Bromsilbergelatineplatte darstellt, aus reinem metallischen Silber bestehen muss, das durch reine Gelatine in seiner Lage festgelegt ist.“

Dieser Wunsch, welcher für bestimmte wissenschaftliche Arbeiten jedenfalls berechtigt ist, wird sich kaum erfüllen lassen. Denn nur in seltenen Fällen ist das fertige Negativ aus reinem metallischen Silber gebildet.

Die bekannte Thatsache, dass dieselbe Bromsilbergelatineplatte verschiedene Färbungen zeigt, je nachdem sie mit Pyrogallol, Hydrochinon oder Eisenoxalat entwickelt ist, deutet direct darauf hin, dass sich die Oxydationsproducte der Entwickler zu dem metallischen Silber lagern können. Ein einfaches Mittel, dies zu prüfen, ist folgendes:

Bringt man eine mit alkalischem Pyrogallol entwickelte braunschwarze Platte nach dem Fixiren in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, so muss das metallische Silber in weisses Chlorsilber übergeführt werden. Aber diese Bleichung

ist gewöhnlich keine vollkommene: Es bleibt ein gelbbraunes Bild bestehen, welches auch bei sehr langer Einwirkung des Quecksilbersalzes nicht verschwindet. Dasselbe ist bei der Behandlung mit Bromkupfer der Fall.

Dieses neben dem Silberbild vorhandene Farbstoffbild ist im allgemeinen um so stärker, je mehr der Entwickler zur Bildung von schwerlöslichen und gefärbten Oxydationsproducten neigt. Deshalb zeigt es sich beim Hydrochinon wenig oder gar nicht: Solche Bilder bleichen mit Quecksilberchlorid vollkommen aus. Da das schwefligsaure Natron, welches dem Entwickler zugesetzt wird, die Oxydation hindert, ist es bei Benutzung des gewöhnlichen Pyrogallol-Entwicklers schwächer, als wenn man ihn ohne Sulfit anwendet.

Zum Beweis, dass die gelbbraune Farbe eines mit Pyrogall entwickelten Bildes wirklich von Oxydationsproducten desselben herrühre, machte ich einen Versuch ohne den Sulfitzusatz.

Die Platte wurde normal belichtet und dann in eine Auflösung von

Pyrogallol	1 g
Alkohol	10 ccm
Wasser	75 „

getaucht. Nach einer Minute, als sie sich damit angefeuchtet hatte, wurde sie herausgenommen und in eine 10%ige Lösung von kohlensaurem Natron gelegt. Hierin entwickelte rasch ein Bild. Fixirt wurde wie gewöhnlich.

Der Sulfit-freie Pyrogallentwickler neigt besonders stark zur Farbstoffbildung. Dadurch, dass ich zwei getrennte Bäder anwandte, verhütete ich aber, dass dieser Farbstoff sich auf der ganzen Oberfläche der Trockenplatte festsetzte. In der Schicht mussten jedoch an den reducirten Stellen mehr Oxydationsproducte des Pyrogallols sich anhäufen, als bei der gewöhnlichen Entwicklung. Thatsächlich zeigte das Bild eine auffallend gelbbraune Färbung: Wie es mir schien, ein Gemisch von schwarzem Silber und dem Farbstoff. Um hierüber ganz sicher zu werden, legte ich die Platte lange Zeit in Bromkupferlösung. Das schwarze Silber verschwand, indem es in Bromkupfer übergeführt

wurde. Letzteres schaffte ich mit unterschwefligsaurem Natron aus der Schicht. Es blieb dann aber noch ein schwaches gelbbraunes Bild bestehen, welches aus den Oxydationsproducten des Pyrogallols besteht.

Lainer (Phot. Corresp. 1893 p. 327) stellte Analoges beim Eikonogen-Entwickler fest: Arbeitet man ganz ohne Natriumsulfit, so „zeigen die Negative einen schwach bräunlichen Ton.“ Mit Natriumsulfit nehmen sie dagegen „eine schöne graue Farbe“ an.

Pyrocatechin liefert in Verbindung mit Pottasche oder Soda braune Negative. Sobald man Natriumsulfit zusetzt, wird die Farbe des Silberniederschlags grauschwarz. Eder und Valenta empfehlen zur Entwicklung von braunen Diapositiven auf Bromsilberplatten die Mischung:

Wasser	60	ccm
10%ige Pottasche-Lösung . .	20	„
2%ige Pyrocatechin-Lösung .	3	„

Die Hervorrufung dauert 5—10 Minuten. Die Flüssigkeit wird bald nach dem Mischen braun und verliert dann an Wirksamkeit. (Phot. Corresp. 1881 p. 517).

Der Bleichungsversuch mit Quecksilberchlorid beweist, dass auch bei letzterem Verfahren keine gleichmässige Färbung der ganzen Schicht stattfindet, dass also der Effect ein anderer ist, als derjenige des gewöhnlichen „Farbstoffschleiers“. Das Oxydationsproduct lagert sich vielmehr dort am stärksten ab, wo das meiste Silber reducirt worden ist.

Ferner tritt diese Färbung nicht dann am stärksten auf, wenn die Platte besonders lang im Entwickler gelegen hat, sondern sehr häufig ist das Umgekehrte der Fall: der für den Pyrogallol-Entwickler characteristische braunschwarze Ton tritt besonders stark bei den überbelichteten Bildern auf. Diese können durch Behandlung mit Quecksilberchlorid nicht vollkommen gebleicht werden. Die unterbelichteten Bilder sind dagegen rein schwarz. Sie bestehen fast allein aus metallischem Silber und werden durch das Quecksilbersalz ganz weiss. (Phot. Archiv 1895 p. 175).

Hübl hatte schon früher eine ähnliche Erscheinung an Bromsilbercollodionplatten beobachtet, ohne aber eine Erklärung dafür zu geben. „Kurz exponirte Collodium-Emulsions-

platten geben bei nicht zu rapider Entwicklung meistens Negative von reiner, schwarzgrauer Farbe; verzögert man bei Anwendung von Hydrochinon die Entwicklung durch einen hohen Bromidzusatz, so entstehen in der Aufsicht helle Platten von bräunlicher Farbe, während bei langer Exposition und rascher Entwicklung die Tendenz für eine grünlichschwarze Farbe vorherrscht. Der Glycin-Entwickler gibt bei kurzer Exposition grauschwarze, bei zu langer Belichtung gelblich-braune Matrizen." („Collodium-Emulsion" 1894).

Mit diesem Farbstoffbild steht in engem ursächlichen Zusammenhang das Relief, welches die fertigen Bromsilbergelatine-Negative häufig zeigen:

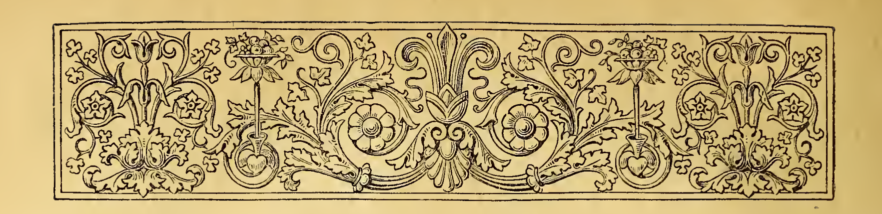
An den belichteten Stellen ist die Gelatine gegerbt. Diese liegen also — so lange die Platte feucht ist — tief. Man darf nicht annehmen, dass diese Gerbung eine primäre Wirkung des Lichtes sei, denn sonst müsste sie auch bei der Hydrochinon-Entwicklung auftreten, was thatsächlich nicht der Fall ist. — Das Oxydationsproduct des Pyrogallols gerbt (und es wird nicht umgekehrt dies Product durch die gegerbte Gelatine festgehalten). Das Relief ist um so stärker ausgebildet, je besser sich der Entwickler oxydiren konnte, also namentlich bei Abwesenheit von schwefligsaurem Natron. Da das fein vertheilte metallische Silber Nichts mit dieser Gerbung zu thun hat — vielmehr erst bei der getrockneten Platte sich durch höherliegende Stellen markirt — ist es erklärlich, dass das Relief nicht verschwindet, wenn man das Metall durch Bromkupfer und unterschwefligsaures Natron entfernt. (Phot. Archiv 1892 p. 295). Aus einer früher angegebenen Thatsache folgt, dass das Relief der überbelichteten Platten stärker sein muss, als jenes der unterbelichteten. . . . .

Für die Praxis wird vorläufig nur diese letztgenannte Eigenthümlichkeit des Farbstoffbildes von Bedeutung werden: Die Benutzung des Reliefs zu photo-mechanischen Verfahren. Vielleicht gelingt es aber einmal später, auch für den gewöhnlichen Negativprocess daraus Nutzen zu ziehen, wenn man z. B. einen Entwickler finden sollte, bei welchem dies Farbstoffbild noch stärker ausgeprägt ist. Beim Suchen nach einem derartigen Entwickler wäre eine Notiz von

Andresen zu beachten, wonach bei der Entwicklung nicht eine einfache Oxydation, sondern das Zusammentreten von je zwei Benzolringen stattfindet.

Von grosser Wichtigkeit ist aber das Vorhandensein dieser Farbstoffbilder für die wissenschaftliche Photochemie. Namentlich müssten die von Hurter und Driffield angeregten und von Abney u. A. fortgesetzten Versuche über das Verhältniss zwischen Belichtungszeit und Dichtigkeit der Negative in dieser Beziehung einer Controlle unterworfen werden.





Zur Photo-Physiologie.

Ueber den Einfluss des Lichtes auf Bakterien hat Prof. Marshall Ward im vorigen Jahre in der „Royal Instituton of Great Britain“ gesprochen, und dabei auch die Literatur über diesen Gegenstand ausführlich zusammengestellt. (Vgl. Photogr. News, 1894, p. 325, 340, 357, 371). Hieraus und aus seinen eigenen sehr zahlreichen Versuchen geht hervor, dass das Licht die Bakterien zu tödten vermag. Jedoch haben die rothen und gelben Strahlen keinen Einfluss. Die Wirkung beginnt im Spectrum erst im Blau und erreicht an der Grenze des Violett und Blau das Maximum. Ward hat auf Gelatineplatten, welche mit Bakterien besät waren, „lebende Photographien“ erhalten können.

D'Arcy und Hardy haben neuerdings untersucht, wie diese Wirkung zu stande komme: Es ist bekannt, dass Ozon und Wasserstoffsuperoxyd einen schädlichen Einfluss auf die Bakterien haben. Diese Stoffe entwickeln sich nur bei der Belichtung mit kurzwelligen Strahlen aus gewissen organischen Verbindungen, so dass man diesem Umstand die bakterientödtende Wirkung des Lichtes zuschreiben könnte. Indem sich die oxydirende Substanz nur an der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, erklärt sich, weshalb die Wirkung auf die Bakterien nur auf eine oberflächliche, dünne Schicht beschränkt bleibt. — Auch mit anderen Mitteln (z. B. mit dem „Wurster'schen Reagens“) konnten sie die Entstehung von activem Sauerstoff bei der Belichtung dieser Flüssigkeiten nachweisen. (Journal of Physiology, 1894, p. 390).

Sollte diese Theorie von d'Arcy und Hardy sich bestätigen, so läge hier ebenfalls (vgl. Photochem. Studien, I, p. 5) ein Fall vor, in welchem eine secundäre Wirkung des Lichtes für primär gehalten worden ist. Um aber ganz dazu über-

gehen zu können, müssen vorher noch einige Widersprüche mit anderen Thatsachen aufgeklärt werden.

Engelmann hat nämlich schon vor mehreren Jahren ein Verfahren zur Herstellung „lebender Photographien“ gegeben, welches auf Folgendem beruht:

Setzt man frische Pflanzenblätter dem Lichte aus, so nehmen dieselben bekanntlich Kohlensäure aus der Luft auf, und gleichzeitig athmen sie Sauerstoff aus. Die Hauptathmung findet je nach der Färbung, d. h. je nachdem dasselbe diese oder jene Lichtstrahlen verschluckt, im Roth, Gelb oder Grün statt. Jedenfalls also im Bereich der Langweller. — Bringt man solche Blätter in eine bakterienhaltige Flüssigkeit und wirft ein Spectrumbild darauf, so sammeln sich die (lebenden) Bakterien dort an, wo die Blätter am stärksten athmen. Dass sie sich zu diesem Theil des Spectrums begeben, steht mit den Beobachtungen Ward's und auch mit der Theorie der zuletzt Erwähnten nicht im Widerspruch. Aber Engelmann erklärt diese Thatsache dadurch, dass die Bakterien von dem freiwerdenden Sauerstoff angezogen werden. Der Sauerstoff soll also in dem einen Fall anziehen, beleben, in dem andern Fall tödten!

Ich selbst neige vorläufig mehr zu der d'Arcy'schen Auffassung. Aber der Umstand, dass die Bakterien sich nicht überhaupt in den bakterienfreundlichen Theil des Spectrums, sondern gerade in das Hauptathemcentrum begeben, spricht für Engelmann.

Vielleicht ist der von den Pflanzen entwickelte Sauerstoff nicht „activ“, und deshalb nicht schädlich. Vielleicht kann man die Thatsache, dass zuweilen (z. B. in Tannenwäldern) unzweifelhaft Ozon gebildet wird, dadurch erklären, dass das eine Eigenthümlichkeit des Terpentins und nicht des Pflanzenblattes an sich ist.





Die Form des metallischen Silbers in den photographischen Bildern.

Das metallische Silber kommt in zwei Hauptmodificationen vor: Roth in den fertigen auscopirten Chlorsilberbildern und Schwarz in den entwickelten Bromsilberplatten.

Wenn letztere verschiedene Tonnuancen zeigen, je nachdem sie mit diesem oder jenem Entwickler behandelt worden waren, so rührt dies von beigemengten Oxydationsproducten der Entwickler her. (Photochem. Studien II p. 17). Dasselbe ist der Fall, wenn die physikalisch entwickelten Chlorsilberbilder verschiedene Farben aufweisen. (Z. B. grün mit Gallussäure, olivbraun mit Pyrogallol, violett mit Metol. — Vgl. Phot. Archiv 1892 p. 99).

Diese beiden Silbermodificationen verhalten sich auch in anderer Beziehung sehr verschieden. Die rothe ist sehr empfindlich gegen chemische Reize. Die schwarze nicht. — Deshalb müssen die Chlorsilbercopien durch viele Waschungen vollkommen von unterschwefligsaurem Natron befreit werden. Die fertigen Bromsilbernegative bleichen dagegen auch dann nicht aus, wenn sie nicht vollkommen von diesem Salze befreit worden waren. Deshalb unterliegen ferner die auscopirten Bilder so leicht einer Schwefeltonung. Die chemisch-entwickelten dagegen nicht.

Die Färbung und die Empfindlichkeit gegen Reagentien weisen darauf hin, dass die rothe Form viel feinkörniger ist, als die schwarze: Letztere besteht aus grossen Molekülcomplexen des Metalls, erstere vielleicht aus den einfachen Molekülen. Die entwickelte Bromsilberplatte zeigt ein sehr starkes Korn, das auscopirte Chlorsilberbad gar keins.

Zum Theil wird diese Korngrösse schon durch die ursprüngliche Gestalt des Silbersalzes in den verschiedenen lichtempfindlichen Schichten bestimmt. Damit die Trocken-

platte hochempfindlich sei, musste die Emulsion „reifen", d. h. die Bromsilbermoleküle mussten zu grossen Complexen zusammentreten. Wenn hieraus das Metall reducirt wird, sind die Bedingungen vorhanden, dass es grobkörnig wird. Das Silbersalz der auscopirenden Papiere braucht nicht zu reifen. Chlorsilber vermag überhaupt nicht so grosse Molekülcomplexe — wenigstens nicht so lange es von der Gelatine in Emulsionsform gehalten wird — zu bilden, wie das Bromsilber. Deshalb lassen sich auch bei chemisch-entwickelten Chlorsilberplatten rothe Bilder erhalten. Bei auscopirenden Chlorsilberpapieren wird ausserdem ein Theil des Metalls aus dem gelösten, also einfach-molekülaren Silbernitrat gebildet.

(Lässt man eine Chlorsilbergelatine-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat längere Zeit bei hoher Temperatur stehen, so druckt das damit präparirte Papier blauer als gewöhnlich. Die Chlorsilbermoleküle waren zu grösseren Complexen zusammengetreten. Dasselbe tritt ein, wenn man mehr Chlorsalz zusetzt: Entweder durch Verminderung des Silbernitrats oder durch Vergrösserung der Chlorsilbercomplexe).

Zum Theil ist der Unterschied Roth-Schwarz auch durch die spätere Behandlung der Schichten bedingt: Aus dem Silberbromür, welches bei der Belichtung in der Trockenplatte entsteht, werden bei der Entwicklung zwei Atome Silber frei: $Ag_2 Br = 2Ag + Br$. (Vgl. ferner Phot. Studien I p. 16). Beim Fixiren der auscopirten Bilder erhält man nur ein Atom Silber: $Ag_2 Cl = Ag + Cl$.

Im Allgemeinen scheint Chlorsilber — auch wenn es so grobkörnig wie Bromsilber ist — lieber die rothe, Bromsilber lieber die schwarze Modification entstehen zu lassen. Bleicht man die eine Hälfte eines fertigen Schwarzsilber-Negativs mit Kupferbromid, die andere Hälfte mit Kupferchlorid, und entwickelt dann beide mit Silbernitrat, so wird die erstere Seite rein schwarz, die letztere hat eine röthliche Nuance. Es bildet dies eine scheinbare Ausnahme von der oben erwähnten Regel, weil die Korngrösse des Chlorsilbers dieselbe war, wie die Korngrösse des Bromsilbers. Ich vermuthe aber, dass nur das neu hinzukommende (vom

Kupferchlorür reducirte) Silber roth ist, während der darunter liegende Kern schwarz ist. — Andererseits erhält man ein rothes Bild, wenn man eine auscopirte und fixirte Chlorsilbergelatineplatte mit Bromkupfer bleicht und mit Silbernitrat wieder entwickelt. Aus dem feinkörnigen Bromsilber kann also die rothe Modification entstehen.

Ein Verhalten, welches ebenfalls mit meiner Arbeitshypothese nicht ganz im Einklang ist, zeigt das (chemisch)-entwickelte Chlorsilberpapier: Man erhält damit rothe bis olivgrüne Töne, je nach der Dauer der Belichtung und Entwicklung.

Die Vorschriften zur Erzeugung von „schwarzen," d. h. olivgrünen Bildern mit diesem Papier lauten: Kurz belichten und lang entwickeln. Für rothe Bilder: lang belichten und kurz entwickeln.

Ich fand diese Angaben richtig für die Praxis: wenn man „gute" Bilder erzielen will. Man kann aber auch auf kurzbelichtetem Papier rothe und mit langbelichtetem Papier grüne Töne bekommen. Es kommt nur auf die Dauer der Entwicklung an: Kurze Entwicklung hat ein Roth, lange Entwicklung einen kälteren Ton zur Folge. Jedes Chlorsilberbild, ob kurz oder lang belichtet, macht also das rothe Stadium durch. Für die Praxis kommt es nur darauf an, die Belichtungszeit der beabsichtigten Entwicklungszeit anzupassen. Denn um contrastreiche Bilder zu erhalten, ist es natürlich nicht erlaubt, lang zu belichten und lang zu entwickeln.

Dass es bei der Entstehung eines bestimmten Farbentons durchaus nicht auf die Belichtungszeit ankommt —. wie früher allgemein angenommen wurde — sondern nur auf die Entwicklungsdauer, ergibt sich schon nach wenigen Versuchen:

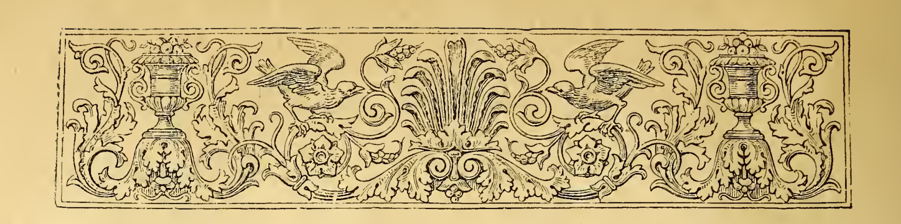
Die eine Hälfte eines Papiers wird kurz, die andere sehr lang belichtet. Bei kurzer Entwicklung zeigen beide denselben röthlichen Ton, nur von verschiedener Intensität. Ein Stück dieses Papiers wird weiter entwickelt. Beide Theile werden gleichmässig grünlich. Auch der Umstand, dass die Chlorsilberbilder keine Doppeltöne zeigen, d. h., dass die Halbtöne nicht grün sind, wenn die tiefsten Schatten

röthlich sind, beweist, dass die Belichtung in Wirklichkeit keinen Einfluss auf den Ton hat.

Die kälteren Töne, welche bei längerer Entwicklung entstehen, sind nicht dadurch gebildet, dass sich Oxydationsproducte des Entwicklers ablagern. Die entwickelten Chlorsilberbilder bestehen vielmehr aus reinem metallischen Silber. Selbst wenn sie sehr stark überentwickelt sind, bleichen sie in Quecksilberchlorid vollkommen aus. Sie verhalten sich also wesentlich verschieden von den Bromsilberbildern. (Vgl. Ph. St. II p. 17).

Wir haben hier Silbermodificationen vor uns, welche zwischen der rothen und schwarzen zu stehen scheinen.





Ueber das metallische Silber.

Reducirt man Silbernitrat in wässeriger Lösung mittelst der in der Photographie gebräuchlichen Entwicklungssubstanzen, so erhält man sehr verschiedene Formen des Metalls. Einige derselben scheinen mit dem fein vertheilten Silber der fertigen Bromsilbergelatine-Negative identisch zu sein. Andere sind besonders dadurch interessant, dass sie sich den gebräuchlichen Verstärkungsmitteln: dem Quecksilberchlorid und dem Bromkupfer gegenüber sehr merkwürdig verhielten.

I. Ich giesse Silbernitrat zu einer Mischung von Pyrogallol und kohlensaurem Natron. Sofort tritt eine intensive Schwarzfärbung der Lösung ein. Die Flüssigkeit bleibt lange trübe. Erst nach mehrstündigem Stehen setzt sich schwarzes, körniges Silber zu Boden. Die darüber stehende Flüssigkeit ist schmutzig gelbbraun — durch Oxydationsproducte des Pyrogallols — gefärbt. Ich wasche es mehrmals, bis das Wasser nicht mehr gefärbt abfliesst und bezeichne es mit „A".

Damit die Ausscheidung des Silbers nicht zu rasch erfolge, lasse ich aus dem Entwickler des ersten Versuches das kohlensaure Natron fort: Ich mische eine alcoholische Lösung von Pyrogallol mit Silbernitrat. Die Flüssigkeit schwärzt sich nicht, sondern es tritt eine starke ganz hellgraue Trübung ein. Schon nach zwei Minuten hat sich der feste Körper zu Boden gesetzt: pulverig und von einer schwachen graugelben Färbung — fast weiss im Vergleich zu dem Präparat A. Die darüber stehende Flüssigkeit, welche kurz nach dem Zusammengiessen farblos war, ist jetzt intensiv orangeroth gefärbt. Sie ist vollkommen klar und enthält kein Silber mehr. Der Niederschlag, welcher

also alles Silber enthalten muss, wird ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr gelb gefärbt ist.

Wird dieses Präparat „B“ in Salpetersäure gelöst, so liefert es eine vollkommen farblose Flüssigkeit, welche alle Reactionen des reinen salpetersauren Silbers hat. — Auch A ist vollkommen in Salpetersäure löslich. Diese Flüssigkeit ist dagegen stark gelb gefärbt.

Man könnte nun voreilig annehmen, dass in A eine Mischung von B mit einem Oxydationsproduct des Pyrogallols vorläge, und dass letzteres sich deshalb stärker gebildet habe, weil die Flüssigkeit stark alcoholisch war. Aber diese Annahme erweist sich als unhaltbar, denn A ist viel zu intensiv geschwärzt.

Es liegen also zwei Modificationen des metallischen Silbers vor, von welchen die eine (A) allerdings durch eine organische Substanz etwas verunreinigt ist. (Diese Verunreinigung kann übrigens nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden).

Durch nachträgliche Behandlung mit kohlensaurem Natron kann B nicht in A übergeführt werden.

Ich vermuthe, dass A dieselbe Form ist, wie sie in den entwickelten Bromsilbernegativen vorkommt. Die mit dem Metall verbundenen Oxydationsproducte der Entwickler bedingen die characteristische Färbung des Negativs, das Relief desselben u. s. w.

Abgesehen von dieser Verunreinigung zeigt die Form B wesentlich verschiedene Reactionen von A. So verschieden sind dieselben, dass ich daran zweifelte, ob ich wirklich metallisches Silber vor mir habe:

Bekanntlich beruht ein Verfahren der Negativverstärkung darauf, dass man die Platte zuerst mit Quecksilberchlorid bleicht und dann mit Ammoniak schwärzt. Im ersten Bade wird Chlor an das Silber abgegeben. Das hierdurch gebildete Doppelsalz von Chlorsilber und Quecksilberchlorür wird nach der gebräuchlichen Ansicht durch das Ammoniak zu Silber und Quecksilber reducirt. Diesen Versuch wollte ich mit meinen Silberpräparaten nachahmen, um über das Endproduct Aufschluss zu bekommen.

Ich schütte B in eine concentrirte Auflösung von Quecksilberchlorid. Aber es tritt keine Bleichung des Präparates

ein: Es bildet sich kein Chlorsilber. Der Körper färbt sich vielmehr schwarzgrau und nimmt etwa das doppelte Volumen ein. Mit Ammoniak erfolgt keine weitere Veränderung.

Denselben Versuch wiederhole ich mit A. Das schwarze Silber wird von dem Quecksilber in weisses Chlorsilber übergeführt. Dasselbe ist allerdings nicht ganz rein, sondern von dem Oxydationsproduct des Entwicklers etwas braungelb gefärbt. Nach dem Auswaschen des überschüssigen Quecksilberchlorids färbt es sich bei der Behandlung mit Ammoniak intensiv schwarz. A verhält sich also in diesem Falle genau so, wie das Silber der Negative auf Bromsilberplatten.

Auf die anderen Eigenthümlichkeiten von B und die Untersuchung der Natur dieser Substanz werde ich später zurückkommen. Vorher will ich versuchen, sie auf andere Weise herzustellen.

II. Fügt man eine Auflösung von schwefligsaurem Eisenoxydul zu Silbernitrat, so entsteht eine rein weisse flockige Ausscheidung. Diese wird schon nach einigen Secunden grau und setzt sich dann körnig zu Boden.

Dieses Präparat hat nach dem Auswaschen fast dieselbe Färbung wie B und zeigt auch dasselbe Verhalten zum Quecksilberchlorid und Ammoniak. —

Eine noch weissere Form des Silbers als sie B darstellt, erhält man beim Zusammengiessen von Silbernitrat und Hydrochinon: Zuerst entsteht ein flockiger weisser Niederschlag. Dieser beginnt sich bald zu färben. In der darüber stehenden orangegelben Flüssigkeit schweben silberglänzende seidenartige Flitter. Gleichzeitig tritt eine so starke Versilberung (rein weiss und metallisch glänzend) des Glases ein, dass man die Masse in ein anderes Gefäss bringen muss, um sie beobachten zu können. Nach etwa drei Minuten ist der Niederschlag stark grau gefärbt. Er hat sich in dieser Zeit zwar zu Boden gesetzt, ist aber so voluminös, dass er bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht, wenn man 10procentige Lösungen benutzt hatte. — Beim Auswaschen wird er immer heller. Zuletzt ist er ganz hellgrau, fast rein weiss, während B immer etwas gelblich gefärbt bleibt. (Die vollkommene Bleichung von C erfolgt

übrigens nur beim Auswaschen, nicht dann, wenn man es ruhig stehen lässt). Das neue Präparat „C“ ist ferner metallisch glänzend, während B ganz matt ist. C besteht aus kleinen verfilzten Nadeln, während B körnig ist.

Dem Quecksilberchlorid gegenüber verhält sich C ebenso wie B: Es wird davon nicht in Chlorsilber übergeführt, sondern es schwärzt sich sofort damit unter Volumvermehrung. —

Ein dem C ähnliches Präparat ist „D“, welches man beim Zusammengiessen von Silbernitrat und Metol erhält. — Im ersten Augenblick bleibt die Flüssigkeit klar. Dann bilden sich schneeweisse Plättchen, welche als seidenglänzende Flitter in der Flüssigkeit schweben. Sie setzen sich bald zu Boden. Unterdessen ist das Glas metallischglänzend versilbert worden. — Wenn die Flüssigkeit einige Minuten lang steht, beginnt an der Oberfläche eine Lilafärbung, bedingt durch die Oxydation des Metols.

D zeigt dieselben Reactionen wie C. Wahrscheinlich sind beide identisch. —

Versetzt man das Metol vor der Mischung mit kohlensaurem Natron, so tritt eine Fällung des Silbers in jener schwarzen Modification ein, wie sie A darstellt. Das Gleiche erfolgt mit den andern alkalischen Entwicklern. Alle diese Substanzen sind identisch mit A, nur wechselt natürlich die Farbe, welche sie beim Auflösen in Salpetersäure zeigen, da die Oxydationsproducte der verschiedenen Entwickler verschiedene sind. Das mit alkalischem Metol gefällte Silber zeigt z. B. beim Auflösen in Salpetersäure eine grüne Färbung.

Sehr characteristisch für die schwarze Modification A gegenüber den weissen Modificationen B, C, D ist, dass es sich viel schwerer auswaschen lässt, als letztere. Das weisse Silber besteht aus grösseren Körnern oder Plättchen, während A ungemein fein vertheilt ist und sich deshalb wenigstens zehnmal langsamer zu Boden setzt.

III. Ich vermuthete, dass die nicht alkalischen Entwickler immer weisses Silber aus Silbernitrat ausfällten. Aber weitere Beobachtungen machten diese Voraussetzung unmöglich:

Setzt man Gallussäure zu Silbernitrat, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst intensiv braunroth. Dann tritt eine

Trübung ein und es fällt feinpulveriges Silber in der schwarzen Modification aus. Es setzt sich ebenso langsam wie A zu Boden. Nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, gibt es eine wasserklare Flüssigkeit. Von Quecksilberchlorid wird dieses Präparat „E“ gebleicht, aber viel langsamer als A. Mit Ammoniak tritt dann Schwärzung ein.

Das gleiche Product erhält man mit Ortho-Amidophenol. Nur hält dies das Oxydationsproduct des Entwicklers fester, so dass die Lösung in Salpetersäure orangeroth und das Doppelsalz mit Quecksilberchlorür etwas bräunlich gefärbt ist.

Vielleicht lässt sich das merkwürdige Verhalten der oben beschriebenen Formen des metallischen Silbers durch Folgendes erklären:

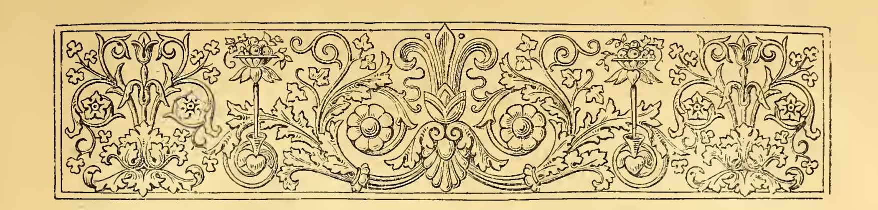
Silbernitrat wird von den alkalischen Lösungen der Entwickler, ferner einigen nicht-alkalischen Entwicklern (z. B. o-Amidophenol) sehr rasch gefällt und tritt deshalb äusserst feinkörnig auf. Diese Präparate A und E werden wegen ihrer Feinkörnigkeit von Quecksilberchlorid vollkommen in Chlorsilber übergeführt.

B, C und D entstehen dagegen langsamer und das Silber hat deshalb Zeit, sich zu grossen Complexen zu vereinigen. Von dem Quecksilberchlorid werden diese nur oberflächlich angegriffen: Die Bleichung vermag nicht bis ins Innere zu erfolgen.

Von A und E werden die Oxyde der Entwickler — ebenfalls wegen ihrer Feinkörnigkeit besser festgehalten, als von den anderen Formen.

A und E mag mit jener Silbermodification identisch sein, welche in den chemisch-entwickelten Bromsilbernegativen vorkommt. Andererseits ist aber der Schluss nicht erlaubt, dass die grobkörnige Form z. B. in den physikalisch entwickelten Bildern vorhanden sei. Die Silbercomplexe vermögen in den photographischen Schichten nicht bis zu dieser Grösse zu wachsen.





Studien über den Platindruck.

1. Zwei Platinmodificationen. Das Silber kommt in zwei Hauptformen in den photographischen Bildern vor: als rothes in den auscopirten Chlorsilberpapieren und als schwarzes in den entwickelten Bromsilberplatten[1]. Dem entsprechen zwei in den Platindrucken vorkommende Formen des metallischen Platins: eine braune und eine schwarze.

Die letztere Form, aus welcher die gewöhnlichen Platinotypien gebildet sind, entsteht namentlich bei wenig warmer Entwicklung. Wendet man den Entwickler sehr heiss an, so entstehen Sepiabilder, gebildet aus der braunen Modification[2].

Besonders leicht erhält man die Sepiabilder, wenn man Quecksilber- oder Palladiumsalze zu der Sensibilisirungslösung oder zum Entwickler setzt. Bisher nahm man an, dass diese Färbung hauptsächlich durch das metallische Quecksilber oder durch das Palladium veranlasst sei, welches sich neben dem Platin ablagern könnte. Neuerdings hat jedoch Hübl nachgewiesen, dass dies nicht der Fall sei. Es ist viel wahrscheinlicher, dass sich das metallische Platin selbst in der braunen Modification abscheide, wenn jene Metallsalze zugegen sind. Er führt folgende Versuche an, welche zu Gunsten dieser Theorie sprechen:

Salzsäure, welche Quecksilber oder Palladium lösen würde, bewirkt keine Farbenveränderung der braunen Platinotypie. — Bromdampf bleicht das Bild, ohne seine Nuance zu ändern. — Weder Ammoniak noch Schwefelwasserstoff[3] ändern die Farbe des braunen Platinbildes. —

---

[1] Ph. Archiv 1895 p. 115.

[2] Lainer, Ph. Arch. 1893 p. 234.

[3] Wenn eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffs einträte, könnte derselbe — wie Chapman Jones nachgewiesen hat — auf einen Gehalt des Papiers an Eisensalz zurückgeführt werden.

Entfernt man bei einem mit Uran und rothem Blutlaugensalz getonten Druck das Ferrocyan-Uran mittelst Ammoniak, so erhält man wieder das braune Bild.

„Aus diesen Erscheinungen muss geschlossen werden, dass das Sipiabild, vorausgesetzt, dass es genügend lange mit Salzsäure behandelt wurde, thatsächlich nur aus reinem metallischem Platin besteht, welches unter den gegebenen Umständen in einer braun gefärbten Modification ausgeschieden wird“ [1]. . . . . . .

Bei der Beantwortung der Frage, in welcher Weise die Quecksilbersalze die Entstehung dieser Form veranlassen, mögen folgende Thatsachen beachtet werden:

Nach Briant schlägt sich auf schwarzen Platinotypien das Silber bei der Silberverstärkung meistens blauschwarz nieder. Auf sepiafarbigen Platinbildern ist der Silberniederschlag dagegen purpurbraun [2]. — Auf den belichteten Theilen des ancopirten Chlorsilberpapiers scheidet sich aus einem physikalischen Entwickler rothes Silber aus, beim nassen Verfahren wird es dagegen schwarz. — Ein analoges Verhältniss findet man bei der Verstärkung mit nascirendem Silber von fixirten Brom- oder Chlorsilberbildern. Ebenso, wenn man solche mit Bromkupfer bleicht und dann mit Silbernitrat wieder schwärzt.

Alles dies deutet darauf hin, dass die Modification, in welche ein nascirendes (Edel)-Metall übergeht, wesentlich durch vorhandene Molekülform bestimmt wird. So bestimmt auch das Quecksilbersalz, welches von oxalsaurem Eisenoxydul in brauner Form reducirt wird, die Modification des werdenden Platins. . . . . . .

Ich mache übrigens darauf aufmerksam, dass das metallische Gold dieselben Eigenthümlichkeiten besitzt wie das Silber und Platin. Auch dieses kommt in den photographischen Bildern in zwei Modificationen vor. Auch bei diesen übt auf die Entstehung der einen oder der anderen Modification sowohl die Schnelligkeit der Reduction, wie die

---

[1]) Eder's Jahrbuch 1895 p. 254.

[2]) Briant, Journ. Camera Club 1892 p. 115. — Auch hieraus ergibt sich, dass die braune Platinmodification der rothen Silbermodification entsprechen muss.

Natur des zu vergoldenden Metallkerns einen wesentlichen Einfluss aus.

2. Von der Haltbarkeit der Platinotypien. Chapman Jones berichtete in der Sitzung vom 14. Mai, der „Royal Photographic Society“ über einen vergilbten Platindruck. Derselbe war vor zehn Jahren mittelst des bekannten Heiss-Entwicklungs-Verfahrens hergestellt worden. Das ursprünglich schwarze Bild ist gelbbraun geworden und auch das Papier hat sich gefärbt.

Es konnte nachgewiesen werden, dass der Abdruck Eisensalz und eine Kleinigkeit gebundenen Schwefel enthielt. Da Jones diesen Substanzen die Färbung zuschreiben zu können glaubte, versuchte er durch ihre Entfernung das Bild zu entfärben: Eine concentrirte Auflösung von oxalsaurem Kali hatte auch bei längerer Einwirkung nur wenig Einfluss. Auch Salzsäure oder Chlorwasser halfen nicht vollständig. Dagegen war die Behandlung mit einer Mischung von verdünnter Salzsäure und Chlorwasser erfolgreich. In wenigen Minuten war der braune Ton verschwunden und das Bild wieder rein schwarz wie vorher.

Zum Beweis, dass die Vergilbung durch Eisensalze und Schwefel (vielleicht aus dem Carton) entstanden sei, behandelte Jones ein paar Platinotypien mit Schwefelwasserstoff. Sie färbten sich, und die Färbung wurde nur sehr wenig durch Salzsäure verändert. Durch eine Mischung von Säure und Chlorwasser wurden sie aber in den ursprünglichen Zustand wieder zurückgeführt.

Da diese Behandlung mit freiem Chlor dem Bilde sonst nicht schadet, kann sie für die Praxis empfohlen werden: Man verdünne Salzsäure mit der zehnfachen Menge Wasser und füge dann einige Tropfen einer Lösung von überchlorsaurem Natron hinzu, bis sich ein schwacher Geruch nach Chlor bemerkbar macht. Nachdem die vergilbten Bilder darin 5 bis 10 Minuten gebadet worden sind, müssen sie gut gewaschen werden. —

Früher wurde angenommen, dass das Vergilben der Platinotypien ein schlechtes Auswaschen der Eisensalze als Ursache habe. Jones weist nach, dass dieser Eisengehalt auch bei den bestgewaschenen Drucken vorhanden ist. Selbst wenn man ein unbelichtetes Stück Platinpapier vier

Stunden lang in verdünnter Salzsäure (d. h. eine Stunde länger, als man einen Eisengehalt in der Flüssigkeit entdecken konnte), und dann eine Stunde lang in destillirtem Wasser wäscht, enthält das Papier noch immer Eisen: Es wurde durch Schwefelwasserstoff geschwärzt und dann nicht durch Salzsäure allein, wohl aber durch eine Mischung derselben mit Chlor entfärbt. Auch diese letztere Behandlung schützt das Papier nicht vor der Reaction mit dem Schwefelwasserstoff: Das zuerst gebräunte, dann gebleichte und gut gewaschene Papier verändert sich in Schwefelwasserstoff wie vorher.

Ist das Papier belichtet worden, so bleibt noch mehr Eisensalz darin zurück. Die Platinotypie enthält an den dunklen Stellen mehr Eisen als in den Lichtern. Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist deshalb die Veränderung der ersteren stärker als diejenige der letzteren.

Neben dem Eisen konnte Jones auch einen Gehalt an Platinsalz in dem gewaschenen Papier nachweisen. Da dieses sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber ähnlich verhält wie das Eisensalz, glaubt er, dass auch dieses eine Rolle bei der Vergilbung der fertigen Bilder spielen könne. Diese Ansicht ist schon früher von E. Vogel ausgesprochen worden.

3. Die Tonung der Platinotypien. Schon früher ist wiederholt nachgewiesen worden, dass das Platin nicht von den tonenden Reagentien angegriffen wird, sondern unverändert unter der neuen Decke fortbesteht. Während z. B. bei der Behandlung eines Silberdrucks mit einer Mischung von salpetersaurem Uran und rothem Blutlaugensalz das Silber in dem Masse angegriffen wird, wie die Rötheltonung fortschreitet, ist dies beim Platin nicht der Fall. Es ist möglich, bei letzterem diesen Ueberzug durch Behandlung mit Alkalien wieder zu entfernen und das Bild wieder in der ursprünglichen Farbe zu erhalten. Auch bei der Dolland'schen Goldtonung bleibt das Platinbild unverändert unter dem Golde bestehen. Letzteres lagert sich nur darüber.

Alle diese Processe unterscheiden sich also principiell von der gewöhnlichen Goldtonung der Silberbilder. Und wie die Theorie es verlangt, zeigte es sich auch durch die Praxis, dass die Tonbäder für die Platinotypien anders zusammen-

gesetzt sein müssen, als diejenigen für die Silberdrucke: Das Dolland'sche Goldbad mit Glycerin ist sehr zersetzlich. Es lässt bei einigem Stehen schon von selber Gold ausfallen. Um das für Silberbilder brauchbare Urantonbad für Platinotypien verwenden zu können, muss man denselben Rhodanammon, Thiosinamin oder eine andere reducirende Substanz zusetzen, die daraus ebenfalls nach einiger Zeit das rothe Ferrocyan-Uran ausfällen würden.

Danach war zu erwarten, dass bei jeder Tonung von Platinotypien derselbe Vorgang stattfindet, wie bei der Silberverstärkung einer nassen Platte: die „physikalische Entwicklung": Der färbende Körper, welcher sich aus dem Tonbad langsam ausscheidet, lagert sich auf dem Platin des Bildes ab. Wie überhaupt von diesem fein vertheilten Metall (Platinmoor) bekannt ist, dass es verschiedene Körper stark anzieht und auf sich condensire. Diese Annahme war um so mehr berechtigt, als alle getonten Platinotypien gleichzeitig verstärkt waren.

Auch bei dem Tonprocess mit Katechu, welcher von Packham[1]) vor kurzem entdeckt worden war, lag diese Erklärungsart sehr nahe. Veranlasst durch seine oben beschriebene Untersuchung, fasst ihn Jones anders auf:

Katechu wird besonders durch Eisensalze auf der Faser von Geweben und Papier festgehalten, indem es damit einen Farblack bildet: Eine Erscheinung, die in der Färberei längst bekannt und verwerthet ist. Da nun in der fertigen Platinotypie Eisensalze vorhanden sind, ist die Voraussetzung nicht unberechtigt, dass sich bei der Behandlung derselben mit Katechu der Farbstoff auf dieselbe Weise bilde. Ebenso könnte mein Verfahren mit Pyrogallol etc. durch Tintenbildung erklärt werden.

Diese Theorie steht mit derjenigen Hübl's in einem gewissen Widerspruch. Denn ebenso gut wie Eisensalze festgehalten werden können, sollten auch Quecksilber und Palladium in dem Abdruck bleiben. — Wenn aber trotzdem die Angaben beider Forscher stimmen sollten, liesse sich der Grund vielleicht darin suchen, dass das Queck-

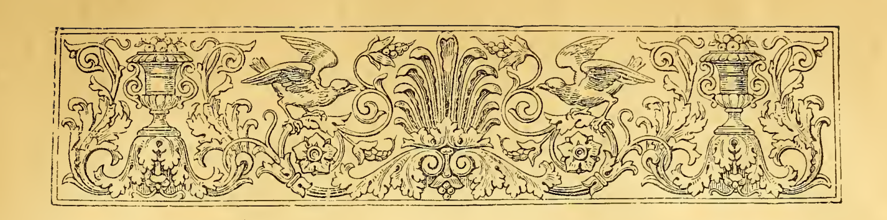
---

[1]) Phot. Archiv 1895 p. 166.

silber sich im Innern des Platinkorns befindet und so nicht zur Geltung kommen kann.

Ich selber neige vorläufig mehr der (erweiterten) Hübl'schen Annahme zu, dass die Tonung der Platinotypien — auch diejenige mit Katechu und Pyrogallol — im wesentlichen eine Art physikalischer Verstärkung sei, ebenso wie die Rothfärbung durch das Uranbad. Möglich wäre es allerdings, dass der allererste Ueberzug mit dem Katechufarbstoff durch die Gegenwart des Eisensalzes bedingt sei und dass hierauf dann der weitere Niederschlag erfolge. Versuche mit vollkommen reinen, namentlich eisenfreien Platinbildern werden darüber bald Aufklärung geben.





Die Lichtempfindlichkeit des Papiers.

Die gewöhnlichen Buchdruckpapiere vergilben schon nach wenigen Tagen, wenn man sie dem directen Sonnenlicht aussetzt. Es ist dies auf ihren Holzschliffgehalt zurückzuführen.

Wiesner hat festgestellt, dass diese Vergilbung der Holzstoffpapiere im luftleeren Raum nicht eintritt. Sie ist also durch eine Oxydation bedingt.

Es sind die Bestandtheile der verholzten Zellwand, welche sich so unter Gelbfärbung oxydiren. Deshalb zeigen alle Papiere, welche verholzte Gewebebestandtheile enthalten, diese Erscheinung. Holzstoffpapiere, deren Fasern mit chemischen Mitteln von der Holzsubstanz befreit wurden, vergilben nicht. Ebenso sollen nach Wiesner reine Hadernpapiere, welche aus völlig unverholzten Fasern bestehen, nicht vergilben. (Dingl. pol. J. 86 p. 261, 386).

Diese Erscheinungen sind lange bekannt und namentlich von den Buchhändlern sehr gefürchtet. Denn die Vergilbung der ans Schaufenster gelegten Bücher tritt oft schon nach wenigen Tagen ein. Die Beobachtungen, welche hier beschrieben werden sollen, betreffen aber nicht das Holzschliffpapier, sondern das reinste photographische Präparat: das photographische Rohpapier von Steinbach.

Auch dieses ist lichtempfindlich. Allerdings vergilbt es nicht wie das holzhaltige, aber bei der Behandlung mit verschiedenen Substanzen lässt sich daraus ein kräftiges Bild entwickeln.

Ein Blatt Steinbach'sches Rohpapier wurde zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt und 3 Stunden lang dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Bei oberflächlicher Betrachtung zeigte sich dann keine Veränderung. Erst bei

längerem Betrachten gewahrte man eine ganz schwache Vergilbung.

Uebergiesst man das Papier mit Silbernitratlösung, so nimmt die Vergilbung der belichteten Theile — nach dem völligen Eintrocknen des Salzes — etwa die doppelte Kraft an, ist aber auch dann noch kaum bemerkbar. Der unbelichtete Theil bleibt rein weiss.

Da diese Verstärkung auch am folgenden Tage noch vorgenommen werden kann, ist die Phosphorescenztheorie, welche Nièpce im Anfange der Sechszigerjahre aufgestellt hat, wenig wahrscheinlich. Ich verlasse damit die Anschauungen, welche ich vor einiger Zeit (Photogr. Archiv 1893, pag. 353) veröffentlicht habe und gebe der Deutung durch einen wirklichen chemischen Vorgang den Vorzug. Besonders die folgenden Beobachtungen sprechen für letzteren.

Tränkt man das zur Hälfte belichtete Papier mit einer alcoholischen Lösung von Pyrogallol, so färben sich die vom Lichte getroffenen Theile nach wenigen Minuten intensiv orangebraun, die unbelichteten bleiben rein weiss. Selbst nach einer Woche kann diese Entwicklung noch vorgenommen werden. (Merkwürdigerweise ist die Färbung auf der Rückseite stärker als auf der Vorderseite). Mit alcoholischer Gallussäure lässt sich ebenfalls ein Bild entwickeln, aber dies besitzt eine geringere Kraft.

Wird ein solches Papier mit einem fertigen, alkalischen p-Amidophenolentwickler übergossen, so bleiben die unbelichteten Theile farblos und undurchsichtig. Die belichteten werden sofort intensiv gelb, später braungelb. An diesen wird das Papier ganz durchscheinend, indem die Flüssigkeit bedeutend rascher durchdringt.

(Beide Phänomene müssen unbedingt bei der Papierprüfung berücksichtigt werden, da sie sonst leicht Anlass zu Täuschungen bezüglich des Holzschliffgehaltes und der Leimung geben könnten. Ich erinnere übrigens daran, dass Herzberg schon 1890 auf diesen Einfluss des Lichtes auf die Leimung aufmerksam gemacht hat [Photogr. Archiv 1890, pag. 25]. Auf gut geleimtem Papiere, welches einige Monate dem directen Sonnenlichte ausgesetzt worden war, flossen frische Tintenstriche aus, was auf eine Verminderung der Leimung hindeutete).

Schon früher, z. B. bei einer Untersuchung über die Lichtempfindlichkeit der Nickelsalze, ist mir diese Veränderung der Durchlässigkeit des Papieres wiederholt aufgefallen und habe ich sie damals einer Eigenthümlichkeit der betreffenden Metallsalze zugeschrieben. Diese Erklärung ist natürlich durch die neue Beobachtung hinfällig geworden.

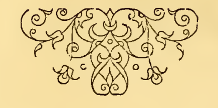
Reines p-Amidophenol entwickelt ein viel schwächeres gelbes Bild als das alkalische. Mit Diamidophenol entsteht ein ziemlich kräftiges braungelbes. . . . . .

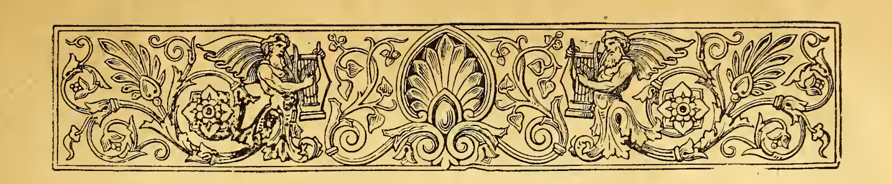
Ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Lichtempfindlichkeit dieses reinen Papieres einer Eigenthümlichkeit seiner Leimung zuzuschreiben ist. Steinbach-Papier ist im Stoff, also mit Harzseife geleimt. Ungeleimtes (Fliess-) Papier, welches zur Hälfte 2 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war, blieb bei der Behandlung mit alcoholischem Pyrogallol vollkommen farblos.

Gegen die Nièpce'sche Theorie spricht ferner der Umstand, dass sich auf einem solchen ungeleimten Papiere auch mit Silbernitrat keine Spur eines Bildes entwickeln liess. Wandte ich aber hierbei meine Methode (mit nascirendem Silber) zur Bestimmung äusserst geringer chemischer Veränderungen an, indem ich das halbbelichtete und dann gesilberte Papier mit einer alcoholischen Gallussäurelösung übergoss, so färbten sich die unbelichteten Theile sofort intensiv braungelb, während die belichteten vollkommen farblos blieben. (Auch das allein gesilberte Papier färbte sich bei längerem Lagern an den unbelichteten Theilen gelb, die anderen blieben rein weiss). Diese merkwürdige Erscheinung, welche an einige Solarisationsphänomene erinnert, könnte vielleicht damit in Zusammenhang gebracht werden, dass gesilbertes Eiweisspapier viel weniger rasch beim Lagern vergilbt, wenn es einen ganz geringen Lichteindruck erhalten hat. . . . . . .

Die Eigenschaft der Harzseife, welche die Lichtempfindlichkeit des Papieres zu bedingen scheint, habe ich noch nicht untersucht. Diese Bestimmung ist auch von weit geringerem Interesse, als das Phänomen an sich, weil daraus ein wichtiger Schluss für die wissenschaftliche Photochemie zu ziehen ist.

Dieses Verhalten des Papieres hat nämlich häufig zu Täuschungen Anlass gegeben. Ich selber habe einer grossen Anzahl von Körpern die Lichtempfindlichkeit zugeschrieben, welche sich hiermit als Pseudo-Photolyten erwiesen haben. Ein (noch unveröffentlichter) Versuch eines „Systems der Photolyten," welcher sich auf diese Beobachtungen stützen sollte, ist dadurch hinfällig. Eine ungeheuere Anzahl früher veröffentlichter Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Metallsalzen, organischen Farbstoffen u. s. w. bedarf einer sehr genauen Nachprüfung. Mögen auch andere Forscher ihre Untersuchungen in dieser Beziehung revidiren!





Die photochemische Anpassung der Pflanzen.

Die Mimikry der Thiere: Sie passen ihre Körperfärbung dem Boden, überhaupt der Umgebung an. Um von den verfolgenden Thieren weniger bemerkt zu werden. Oder um dem Verfolgten nicht aufzufallen. Wie der Jäger den laubgrünen Rock anzieht. — Manche wechseln ihre Färbung mit dem Wechsel der Umgebung: Sommer- und Winterkleid. Für einen noch häufigeren Wechsel ist das Chamäleon characteristisch.

Auch bei den Pflanzen ist die Färbung ein wichtiges Hilfsmittel im Kampfe ums Dasein. Die Blüthen, namentlich wenn ihnen kein intensiver Duft zur Verfügung steht, sind lebhaft gefärbt. Farben, die sich kräftig von dem Grün der Blätter abheben und so die Insecten anlocken können.

Ueberall hat sich also hier die Färbung den äusseren Verhältnissen angepasst. Es wäre daher merkwürdig, wenn die Blätter der Pflanzen allein aus innerer Nothwendigkeit grün wären. Ich verstehe unter innerem Zwang: Dass ein Körper, welcher die Kohlensäure unter dem Einfluss des Lichtes zu zersetzen vermag, durchaus grün sein müsse.

Manches lässt ahnen, dass Letzteres nicht der Fall ist. Aber welche äusseren Verhältnisse könnten es gewesen sein, die diese Grünfärbung bedingten?

Wenn die Sonne untergeht, sehen wir Alles in einer viel rotheren Färbung als vorher. Die Sonne selbst zeigt sich häufig blutroth.

Die Ursache dieser Erscheinung ist zunächst die, dass die Sonnenstrahlen einen viel grösseren Weg durch die Atmosphäre zurückzulegen haben, als am Mittag. Ausserdem ist diese Abends stärker mit Wasserdämpfen erfüllt. Letztere absorbiren die kurzwelligen Strahlen mehr als die langwelligen. Ueberhaupt absorbirt unsere Atmosphäre die

ersteren stärker. Nach den Messungen von Langley lässt sie vom Roth 70%, vom Ultraviolett dagegen nur 35% durch. Ist die Luft sehr stark mit Wasserdämpfen gefüllt — bei Nebel — so dringt überhaupt nur noch das rothe Licht hindurch.

Diese Bedingungen für die Absorption der kurzwelligen Strahlen waren damals, als das erste Lebende sich auf der Erde bildete, in noch viel höherem Grade als jetzt vorhanden:

Die Eigenwärme unseres Planeten war höher. Dadurch hatte die Atmosphäre einen stärkeren Wassergehalt. Ferner war der Gehalt an Kohlensäure ganz erheblich grösser als jetzt. Alle Kohle, welche jetzt im Schosse der Erde ruht, war damals in der Luft. — Wasserdampf und Kohlensäure absorbiren hauptsächlich die kurzwelligen Strahlen.

Es gelangte also hauptsächlich rothes Licht zur Erdoberfläche: zu den ersten Lebewesen. Wollten diese vom Lichte leben, so mussten sie sich an dessen Character anpassen. Diejenige Art war der andern im Kampfe ums Dasein überlegen, welche die rothen Strahlen am stärksten absorbirte — denn um zu wirken, mussten diese absorbirt werden. Das Resultat dieser Anpassung war das dem Roth complementäre Grün.

Weshalb hat sich diese Färbung erhalten? obgleich die Absorption der kurzwelligen Strahlen durch die Atmosphäre im Laufe der Zeit immer weniger wurde. Weshalb entwickelte sich kein Schwarz? welches für die vollkommene Ausnutzung der Sonnenenergie vortheilhafter wäre.

Bis zur Glacialzeit wurde die Atmosphäre immer weniger warm und feucht, so dass ein weit grösserer Theil der Sonnenstrahlung zur Erdoberfläche gelangt, als vorher. Gleichzeitig hatte sich aber der Kohlensäuregehalt durch die Arbeit der Pflanzen sehr vermindert. Um die kleinere Menge Kohlensäure, welche von jetzt an mit dem Pflanzenblatt in Berührung kam, zu zerlegen, genügte diejenige Energie vollkommen, welche von dem grünen Pigment absorbirt wurde. Es wird sogar mehr von der Strahlung festgehalten, als zu dieser Arbeit nothwendig ist. Nach den Untersuchungen von Timiriazeff wird bei ausgewachsenen Pflanzen höchstens ein Viertel für die Photolyse verwandt.

Diesen Ueberschuss an Absorptionsmittel haben die Pflanzen namentlich in ihrer Jugend nöthig, wenn sie unter den älteren Pflanzen: im Schatten des Waldes aufwachsen. Diejenige Art wird am leichtesten aufkommen, welche das spärliche Licht am stärksten festzuhalten vermag.

Die Färbung der Blätter bedingt neben andern, weniger wichtigen Momenten die von Hansen angedeutete steigende Widerstandsfähigkeit von Espe, Birke, Kiefer im Kampfe ums Dasein. Daraus erklärt sich, weshalb (nach Steenstrup) in Dänemark nach der arktischen Flora den Bestand der Wälder zuerst die Espe, dann die Kiefer, Eiche, Erle und endlich die Buche bildete. Noch weniger Licht als die letztere bedarf wegen der dunkeln braungrünen Färbung ihrer Nadeln die Kiefer. Nach Vogler „beweisen mächtige Eichenwurzeln, welche im Boden der Waldungen auf den Hochflächen des Harzgebirges gefunden werden, dass einst Eichenwälder jene Höhen bedeckten, welche jetzt mit Fichten in grösster Einförmigkeit bedeckt sind.“ „Schon mehrmals ist vorgekommen, dass auf der Stelle, wo ein alter Fichtenbestand abgetrieben worden war, Buchenaufschlag erschien, der nur aus Bucheckern hervorgegangen sein konnte, die so lange im Boden geruht hatten, bis durch die Schlagräumung die Bedingungen des Keimens für sie gegeben waren. In solchen Fällen waren offenbar Buchen von Fichten verdrängt worden. Gegenüber der Schwierigkeit, Bucheckern auch nur ein Jahr lang keimfähig zu erhalten, ist diese Erscheinung doppelt interessant.“ (Natur und Offenbarung. 1864 p. 509). Auf ähnliche Verhältnisse haben auch Lyell (vgl. „The Antiquity of Man“ p. 8), Geiger („Ursprung und Entw. d. menschl. Sprache, II p. 30—33) und von Müller (Vorles. Wissensch. d. Sprache II p. 215) hingewiesen worden.

Bei den Wasserpflanzen ist die — an die orthochromatische Photographie erinnernde — Anpassung leichter zu beobachten:

Die Durchlässigkeit des flüssigen Wassers für die verschiedenen Farben ist eine andere als diejenige des Wasserdampfs. Nach den Messungen von Hüfner und Albrecht werden die langwelligen Strahlen viel stärker absorbirt als die kurzwelligen.

Rein grün gefärbte Algen befinden sich nur in ganz flachen Gewässern und an der Oberfläche derselben. An der Grenze der höchsten Fluth und der tiefsten Ebbe finden sich olivengrüne Algen, und die Bewohner des tiefsten Wassers sind roth. Zum Chlorophyll gesellen sich noch andere Farbstoffe, welche die vom Wasser durchgelassenen Strahlen absorbiren: das goldgelbe Phycoxanthin macht die Phaeophyceen olivengrün bis braun. In diesem bildet sich häufig noch ein weiteres Pigment: das intensiv braunrothe Phycophaein. Am stärksten ausgeprägt ist die Verschiebung der Absorptionsfähigkeit bei den rothen Florideen, welche das rothe Phycoerythrin enthalten.



„Beiblätter z. d. Ann. d. Physik", 1891. IV. „Eine übersichtliche Zusammenstellung der Beobachtungen über den Einfluss der Belichtung auf el. Erscheinungen, ..."

„Electrotechnisches Echo", 1891, p. 152. „ . . . Diese Ausführungen werden genügen, um zu zeigen, welchen reichen Stoff der Verfasser in seinem Werke verarbeitet hat. Dabei ist die Sprache klar und leicht verständlich, so dass wir die Lektüre desselben allen angelegentlichst empfehlen können."

„Electricitäts-Ztg.", 1891. p. 202. „ . . . aus der übersichtlichen und eingehenden Darstellung Liesegang's wird man ersehen, dass versprechende Anfänge für die Lösung der Aufgabe schon geschaffen sind und dass hier eine neue Anwendung der Electricität sich zu entwickeln beginnt, welche vielleicht dereinst eine grosse Bedeutung erhalten wird. Dem Fachgenossen dürfen wir die Liesegang'sche Arbeit empfehlen."

Der Monismus und seine Consequenzen.

Band I. 78 Seiten. Preis Mark 2.—

Inhalt: Parallele Wissenschaften. — Das Problem des Lebens. — Entwicklungsmechanik. — Grundlinien der Psychologie. — Eine Utopie auf biologischer Grundlage. — Naturalismus der Technik.

Techniches Literaturblatt, 1892. p. 59. „Von hohem Interesse sind die folgenden Kapitel, in denen der Verfasser, sowie er Biologie und Sociologie früher in Parallelismus setzte, jetzt die Technik mit der Histologie und Physiologie in Verbindung bringt. Der Verfasser zieht geistreiche Parallelismen zwischen dem Auge und den photographischen Apparaten, den Bewegungsorganen des Körpers und den Apparaten der Technik. Speciell diese letzten Capitel dürften von Interesse auch für den Techniker sein, wie überhaupt das ganze Werkchen in seiner fesselnden und höchst anziehenden Darstellungsart jedem Gebildeten zur Lektüre bestens empfohlen werden kann." Dr. Julius Miesler.

Rhapsodie. Preis Mark 1.—

„Das anregende Schriftchen sucht eine Anzahl der wichtigsten wissenschaftlichen Fragen durch Uebertragung der Ergebnisse und Methoden aus anderen Gebieten zu fördern. Von der Idee, dass jeder Fortschritt einer Wissenschaft auf andere befruchtend wirken müsse — wofür es auch historische Beweise gibt — geht er aus, und von hier baut sich ein Treppenbau ineinandergreifender scharfsinniger Vermuthungen auf, der bis zu der Vorstellung einer Weltseele hinauf führt. Besonders interessant scheint uns der erste Abschnitt über die Entstehung der Sprache, der das Verstehen der unwillkürlichen Laute auf Reflexbewegungen im Hörer und die dadurch erweckte Stimmung begründet; doch meinen wir, ähnlichen Auffassungen schon begegnet zu sein. In psychologischer Weise sucht der Verfasser, ein entschiedener Darwinianer, auch die „Schönheit" der Melodien zu erklären. Gleichzeitig wird das Büchlein selbst ein Beispiel seiner heuristischen Methode: seiner Art, eine Hypothese andere gebären zu lassen.

Ueberall beweist der sehr belesene und bei aller Bestimmtheit der Meinungen anspruchslos auftretende Verfasser ein entschiedenes Talent der Verallgemeinerung und Uebertragung. . . . . .

Uns freut auch einmal ein Mann, der den Speer nach der Sonne wirft und vielleicht dabei einen Löwen trifft." Richard M. Meyer.



